Chemie

Beiträge zum Verständnis der katalytischen Wirkung des Eisens bei der Erdölsynthese

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Karl-Viktor Otto
aus Deutsch-Wilmersdorf

1930

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1929

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1929

Dekan: Herr Prof. Dr. K. Münscher
Referent: Herr Prof. Dr. W. Gluud
Korreferent: Herr Geh. Regierungsrat Prof. Dr. R. Schenck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters
in Dankbarkeit gewidmet

Inhalt.

Seite

Allgemeiner Teil 1
Vorversuche zur Erdölsynthese 1
Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen 5
Vorbemerkungen zu weiteren Versuchen 10
Einwirkung von Kohlenoxyd auf reines Eisenoxyd 11
Einwirkung von Kohlenoxyd auf reines Eisen 14
Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Eisenoxyduloxyd und Eisen 15
Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd mit Zusatz von Kaliumkarbonat 15
Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen mit Zusatz von Kaliumkarbonat 17
Einwirkung von Wasserstoff auf gekohltes Eisen 18
Zusammenfassung 25

Spezieller Teil 26
Vorbemerkungen 26
Untersuchungen mit strömendem Wasserdampf 27
Tabellen 1 und 2 28
Untersuchungen mit strömendem Kohlenoxyd oder Wasserstoff . . 27
Herstellung des Eisenoxydes 31
Tabellen 3 bis 36 32
Kurven (Fig. 4 bis 20).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0045

Allgemeiner Teil.

Vorversuche zur Erdölsynthese.

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildete die bei Aufnahme dieser Arbeit im Brennpunkt des allgemeinen Interesses stehende Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Franz Fischer und H. Tropsch hatten experimentell gefunden[1]), daß sich diese Synthese ohne Anwendung hoher Drucke ausführen läßt. Die Arbeiten hierüber sind deshalb von Bedeutung, weil sie einen Fortschritt darstellen auf dem Wege zur Lösung des alten, volkswirtschaftlich so wichtigen Problems, in Deutschland verfügbare Rohstoffe in größerem Umfange als bisher zur Deckung des wachsenden Bedarfs an flüssigen Brennstoffen heranzuziehen. Die dieses Problem betreffenden Versuche sind aber nicht nur wegen der wirtschaftlichen Tragweite, die ihnen zukommen kann, interessant; sie erfordern auch in wissenschaftlicher Hinsicht besondere Beachtung. Fischer und Tropsch haben schon in ihren ersten Mitteilungen[2]) theoretischen Deutungen über den Verlauf der Synthese Raum gegeben. Unabhängig davon hat Rudolf Schenck bei der wissenschaftlichen Auswertung seiner Versuche über die wechselseitigen Beziehungen zwischen Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff die Möglichkeit erkannt[3]), aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Eisen ohne Anwendung hoher Drucke flüssige Kohlenwasserstoffe herzustellen. Immerhin lag jedoch eine endgültige und restlose Aufklärung über

[1]) Brennstoffchemie 7 (1926) 97; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59 (1926) 830.
[2]) Brennstoffchemie 7 (1926) 98, 100, 101.
[3]) Stahl und Eisen 46 (1926) 674.

den Verlauf der Synthese noch nicht vor. Dadurch war naturgemäß ein Anreiz zu weiteren Untersuchungen gegeben. So wurde denn die vorliegende Arbeit mit dem Ziel aufgenommen, zur Beantwortung der Frage nach dem Reaktionsmechanismus beizutragen.

Zunächst wurde in Anlehnung an die Veröffentlichungen von Fischer und Tropsch [4] [5] die Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck und Temperaturen zwischen 250 und 300° versucht. Der Gedanke lag aber nahe, daß besonders auch solche Katalysatoren für die Erdölsynthese wertvoll sein könnten, die sich für die Ammoniaksynthese als besonders brauchbar erwiesen hatten. Es wurden daher derartige Kontaktsubstanzen ebenfalls auf ihre Wirksamkeit bei der Erdölsynthese geprüft.

Die Versuche zur Erdölsynthese [6] sind nachstehend nur kurz beschrieben, weil die dabei gemachten Beobachtungen den gehegten Erwartungen nicht entsprachen. Das Ausgangsmaterial für den jeweils zu untersuchenden Katalysator wurde in ein an einem Ende ausgezogenes schwer schmelzbares Glasrohr gebracht und dieses senkrecht [7] durch einen elektrischen Widerstandsofen gesteckt. Der Inhalt wurde mit Wasserstoff reduziert, und dann wurde das aus ungefähr gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehende Versuchsgas bei Temperaturen zwischen 250

---

[4]) Brennstoffchemie 7 (1926) 97—104.

[5]) Vortragsreihe von Dr. Tropsch betreffend Kohlenforschung und Erdölsynthese 16. Febr., 23. Febr., 2. März und 9. März 1927 in Essen-Ruhr.

[6]) Zur selben Zeit führte Herbert Ritter im gleichen Institut mit anders hergestellten Katalysatoren ebenfalls solche Versuche durch. Siehe ferner: Elvins u. Nash, Fuel 5 (1926) 263—265; Nash, Journ. Soc. chem. Ind. 45 (1926) 876—878; Elvins, Journ. Soc. chem. Ind. 46 (1927) T. 473—478; Erdely u. Nash, Journ. Soc. chem. Ind. 47 (1928) T. 219; Smith, Davis u. Reynolds, Jnd. engin. Chem. 20 (1928) 462—464; Smith, Hawk u. Reynolds, Ind. engin. Chem. 20 (1928) 1341—1348.

[7]) Das Herausfallen des Inhalts wurde durch Glaswolle, Glaskugeln, Quarzbrocken oder einen dickeren Klumpen der Katalysatorenmasse verhindert.

und 300° darüber geleitet. Im Ofen strömte das Gas von oben nach unten. Unter dem Ofen befand sich ein kleines Gefäß zum Aufsammeln leicht kondensierbarer Reaktionsprodukte. Dahinter waren U-Rohre mit aktiver Kohle geschaltet. Die Messung der Temperatur des Katalysators erfolgte bei den ersten Versuchen mit einem hineinragenden Thermometer. Später wurde hierfür ein Thermoelement verwendet.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte ein etwaiger Schwefelgehalt der Versuchsgase. Um dennoch Kohlenoxyd und Wasserstoff auch aus Bomben entnehmen zu können, wurde der von Franz Fischer und H. Tropsch angegebene Katalysator[8]) zur Umwandlung organischer Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff benutzt. Die Auswaschung des Schwefelwasserstoffs erfolgte dann mit Cadmiumacetatlösung.

Bei Verwendung einer Kontaktsubstanz, die aus auf Bimstein niedergeschlagenem Kobalt bestand[9]), bildete sich Methan, aber flüssige Kohlenwasserstoffe konnten nicht gefunden werden. Aus Calciumferrocyanid wurde durch Reduktion mit Wasserstoff ein Katalysator gewonnen[10]), der beim Überleiten des Versuchsgases die Bildung von einigen Tropfen einer öligen Flüssigkeit bewirkte. Aus der aktiven Kohle ließen sich mit Wasserdampf geringe Mengen einer benzinartigen Flüssigkeit austreiben. Ein aus Kobaltoferricyanid[11]) durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltener Katalysator führte zu einer günstigeren Ausbeute. Am besten bewährte sich ein Kalium-Aluminium-Eisen-Katalysator[12]),

---

[8]) F. Fischer, Brennstoffchemie 8 (1927) 225; F. Fischer u. H. Tropsch, D.R.P. 448298 (Kl. 26d, Gr. 8); Schönfelder, Riese u. Klempt, Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving) 2 (1927) 255.

[9]) Brennstoffchemie 7 (1926) 99.

[10]) Farbenfabriken Leverkusen D.R.P. 285698 und 286719 (Kl. 12k Gr. 3).

[11]) Kobaltnitratlösung mit Kaliumferricyanidlösung gefällt, Handbuch Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters V 1 (1909) 581.

[12]) Larson u. Brooks, Ind. engin. Chem. 18 (1926) 1305—1307; Almquist u. Crittenden, Ind. engin. Chem. 18 (1926) 1307—1309; Auszug aus beiden Arbeiten: Brennstoffchemie 8 (1927) 211/212.

der, genau so wie zur Verwendung bei der NH_3-Synthese, aus geschmolzenem, etwas K_2O und Al_2O_3 enthaltendem Eisenoxyd durch teilweise Reduktion mit Wasserstoff bei einer Temperatur bis 540° erhalten war. Hiermit konnten aus 120 l Versuchsgas 2,1 g öliges Kondensat erhalten werden. Außerdem nahm die hinter das Kondensationsgefäß geschaltete aktive Kohle um 3,0 g zu. Weitere 350 l Versuchsgas ergaben 1,7 g öliges Kondensat und 4,9 g Zunahme der aktiven Kohle. Es gelang aber nicht, diese Ausbeuten mit Sicherheit stets wieder zu erhalten. Auch mit einem Eisenkontakt ohne Zusatz[12]), der ebenfalls auf dem Wege über geschmolzenes Eisenoxyd dargestellt war, ließ sich kein wesentlicher Erfolg erzielen. Allgemein zeigte sich bei diesen Versuchen, daß die angewandten Katalysatoren mit fortschreitender Versuchsdauer in ihrer Wirksamkeit erlahmten, wodurch sich der Prozeß ganz wesentlich komplizierte. Die Kleinheit der Ausbeuten kam hinzu, so daß es geraten erschien, zur Lösung der gestellten Aufgabe, über den Reaktionsmechanismus bei der Fischerschen Erdölsynthese Klarheit zu bekommen, einen anderen Weg als die direkte Ausführung der Synthese zu wählen. Zwischen den als Ausgangsmaterial, Katalysator, End- oder Zwischenprodukt in Frage kommenden Stoffen sind nämlich zahlreiche verhältnismäßig einfache Reaktionen denkbar. Greift man aus diesen Einzelreaktionen einige geeignet erscheinende heraus, so kann man dadurch Anhaltspunkte dafür gewinnen, in welchem Maße die betreffenden Reaktionen bei dem Verlauf der Erdölsynthese eine Rolle spielen. Diese Methode ist bei der Weiterführung der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gelangt, und zwar ist folgenden Vorgängen besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden:

1. Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen,
2. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd,
3. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen,
4. Einwirkung von Wasserstoff auf das nach 2. oder 3. erhaltene gekohlte Eisen.

Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen.

Die meisten über die Reaktion

$$Fe_3O_4 + 4\,H_2 \rightleftarrows 3\,Fe + 4\,H_2O$$

vorliegenden Arbeiten sind bei höheren als den hier in Betracht kommenden Temperaturen ausgeführt. Aber auch unterhalb 300° sind mehrere Untersuchungen durchgeführt worden. Im Jahre 1870 hat Deville[13]) auf diesem Gebiete Forschungen bis 150° hinab angestellt. In neuerer Zeit hat Siegfried Hilpert[14]) die Reduzierbarkeit von Eisenoxyden im Temperaturgebiet um 300° untersucht. Er stellte fest, daß die zur Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff mindestens erforderliche Temperatur je nach der Vorbehandlung des Eisenoxydes verschieden ist. Auch auf Arbeiten von Hilpert und Beyer[15]) sowie von Chaudron[16]) sei hier hingewiesen. Es erschien deshalb zweckmäßig, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Herstellungsweise des Bodenkörpers und von etwaigen Zusätzen fremder Stoffe bei eigenen Versuchen noch mehr in den Vordergrund zu stellen. Falls es sich wirklich um eine für die Erdölsynthese wesentliche Reaktion handelte, mußten Untersuchungen in dieser Richtung auch besondere Bedeutung haben, weil es bei katalytischen Reaktionen bekanntlich in hohem Maße darauf ankommt, auf welchem Wege die Katalysatoren erhalten worden sind und welche etwaigen Zuschläge fremder Stoffe sie enthalten.

Da beim Überleiten von Wasserstoff über Fe_2O_3 bei 275° die Reduktion nur bis zum Fe_3O_4 verhältnismäßig schnell erfolgt, dagegen aber die Weiterreduktion sehr langsam verläuft[17]), so würde die Gewinnung einer genügenden Zahl von Vergleichswerten auf diesem Wege sich sehr zeitraubend gestaltet haben.

---

[13]) C. r. d. l'Acad. des sciences **70**, 1105 u. 1201, ebenda **71**, 30; Übersetzung: Liebigs Ann. 157 (1872) 71.

[14]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42 (1909) 4575—4581.

[15]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44 (1911) 1608—1619.

[16]) C. r. d. l'Acad. des sciences 159 (1914) 237—239.

[17]) Ritter, Dissertation Münster i. W.

Es wurde daher versucht, in umgekehrter Richtung schneller zum Ziele zu kommen, und zu diesem Zweck zunächst die Reduktion des Eisenoxydes bei höherer Temperatur durchgeführt und das erhaltene Fe auf seine Reaktionsfähigkeit mit H_2O-Dampf geprüft. Die Reduktion des Fe_2O_3 geschah in einem beiderseitig ausgezogenen Supremaxglasrohr mit Glaswollepfropfen[17]), in welchem das durch Erhitzen von Ferrooxalat bei Luftzutritt[18]) erhaltene Eisenoxyd im Wasserstoffstrom bei Temperaturen um 400° behandelt wurde[19]). Dieses Eisen wurde dann bei einer für die Erdölsynthese in Betracht kommenden Temperatur mit Wasserdampf weiterbehandelt. Als Apparatur kam hierfür zunächst eine der von Hilpert und Beyer beschriebenen ähnliche[20]) in Anwendung. In einer im heißen Wasserbade befindlichen Friedrichschen Waschflasche wurde Stickstoff mit Wasserdampf gesättigt und er dann durch das in einem Ofen liegende Versuchsrohr geleitet. Wegen der Gummiverbindungen zwischen der Waschflasche und dem Versuchsrohr ließ sich nicht vermeiden, daß sich hier Wasser kondensierte. Dieses ließ sich beim Durchleiten von trockenem Stickstoff am Ende eines Versuchsabschnittes auch nicht entfernen, ohne nachträglich mit dem Eisen zu reagieren. Eine erhebliche Senkung der Wasserbadtemperatur und damit der Konzentration des Wasserdampfes würde eine unerwünschte Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich gebracht haben. Um dennoch den Vorteil nicht aufgeben zu müssen, der zweifellos darin lag, daß die Substanz in dem Versuchsrohr unter Stickstoff anstatt an der Luft gewogen werden konnte und mit dem Wasserdampf inniger in Berührung kam als in einem Schiffchen, wurde schließlich zu der aus Fig. 1 ersichtlichen Versuchsanordnung übergegangen.

---

[18]) Die Erhitzung erfolgte in einem Porzellantiegel im Aluminiumheizblock unter häufigem Umrühren. Dabei machte sich ein Verglimmen der Substanz bemerkbar.

[19]) Um etwaige Klumpenbildung zu verhüten, waren einige Scherben vom Glase des Versuchsrohres mit eingefüllt.

[20]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44 (1911) 1610.

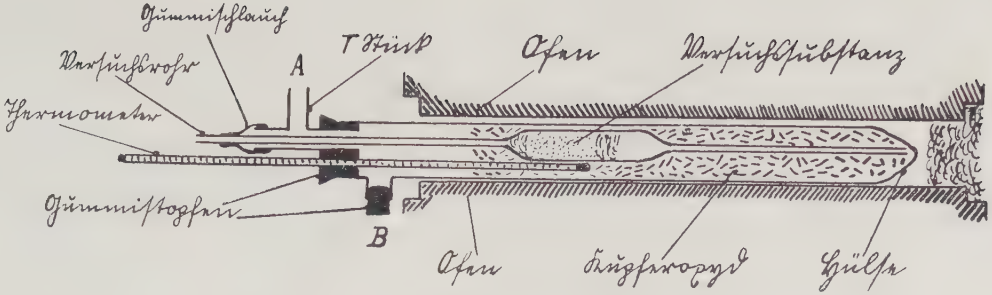
Gummischlauch
Versuchsrohr
Thermometer
Gummistopfen
A
T Stück
B
Ofen
Versuchssubstanz
Ofen
Kupferoxyd
Hülse

Fig. 1.

Das Rohr mit der reduzierten Versuchssubstanz, das nach Ausspülung mit Stickstoff gewogen war, wurde in eine 2 cm weite und etwa 32 cm lange Hülse aus gewöhnlichem Glase gesteckt. Ein Thermometer ragte ebenfalls in die Hülse hinein, so daß sich seine Quecksilberkugel neben der Versuchssubstanz befand. Es wurde drahtförmiges Kupferoxyd in die Hülse eingefüllt[21]) und durch das Versuchsrohr trockener Stickstoff[22]) eingeleitet. Die auf diese Weise aus der Hülse verdrängte Luft kam also nicht mit dem Eisen in Berührung. In einem waagerechten, elektrisch heizbaren Aluminiumblockofen[23]) erfolgte die Erhitzung auf die Versuchstemperatur. Nachdem diese erreicht war, wurde bei A durch das T-Stück mit Kalilauge gewaschener und mit Chlorcalcium und mit Phosphorpentoxyd getrockneter elektrolytischer Wasserstoff[24]) eingeleitet. Das Kupferoxyd oxydierte diesen zu Wasserdampf, der in das Versuchsrohr gelangte, ohne sich vorher kondensieren zu können. Hinter das Versuchsrohr waren U-Rohre mit Chlorcalcium und mit Phosphorpentoxyd geschaltet, durch deren Wägung die Menge des Wasser-

---

[21]) Zum Einfüllen des Kupferoxydes wurde anfangs der doppelt durchbohrte Gummistopfen gelüftet. Später wurde hierfür auf Vorschlag von Ritter der Tubus B an der Hülse vorgesehen. — Nach den ersten Versuchen erwies es sich als notwendig, in der Nähe der Substanz das Kupferoxyd durch nicht reagierendes Material (Glasstäbchen bzw. reduziertes Kupfer) zu ersetzen, um den Einfluß der bei der Oxydation des Wasserstoffs frei werdenden Wärme von der Versuchssubstanz und der Thermometerkugel fernzuhalten.

[22]) Der von den Vereinigten Sauerstoffwerken Mülheim-Ruhr in Stahlflaschen gelieferte Linde-Stickstoff wurde in einem Gasometer über Wasser aufgefangen, zur Entfernung von Sauerstoff über auf etwa 600° erhitztes Kupfer geleitet, mit Kalilauge gewaschen und mit Chlorcalcium und mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

[23]) Die Aluminiumblocköfen waren wie die von Ritter in seiner Dissertation beschriebenen eingerichtet. Sie waren aber etwas länger (Länge des Aluminiumblocks 27 cm, Gesamtlänge des Ofens 32 cm). Außerdem war die Bohrung weiter (lichte Weite 2,5 cm). — F. Fischer u. H. Tropsch, Brennstoffchemie 8 (1927) 323.

[24]) Moser, Die Reindarstellung von Gasen (1920) 39, und Ritter, Dissertation Münster i. W.

dampfes genauer bestimmt werden konnte als durch Ablesung der verbrauchten Menge Wasserstoff am Gasometer. Am Ende eines jeden Versuchsabschnittes wurde wieder Stickstoff durchgeleitet und zwar bei A eintretend. Nachdem das Versuchsrohr aus der Hülse herausgeholt war, wurde das hintere Rohrende erhitzt und dabei nochmals Stickstoff hindurchgeleitet, um etwa noch vorhandene Wasserreste zu entfernen. Hierauf ließ sich durch Wägung des Versuchsrohres feststellen, in welchem Maße Reaktion stattgefunden hatte [25]). Die ermittelten Werte zeigten aber noch immer keine befriedigende Übereinstimmung. Von der am meisten und von der am wenigsten reaktionsfähig gefundenen Eisenprobe sind die Zahlen für die ersten und zweiten zwei Oxydationsstunden weiter hinten zusammengestellt. Immerhin ist daraus zu entnehmen, daß das durch Reduktion von Eisenoxyd (aus Ferrooxalat) mit Wasserstoff erhaltene Eisen von Wasserdampf erheblich langsamer oxydiert wird als das in entsprechender Weise von Ritter untersuchte, stark kohlenstoffhaltige Eisen, welches dieser durch Reduktion von Eisenoxyd (aus Nitrat durch Erhitzung oder Fällung) mit Kohlenoxyd erhielt [26]). Für systematisch durchzuführende Vergleiche zwischen verschiedenartig hergestellten oder mit Zusätzen anderer Stoffe versehenen Eisenproben bezüglich des Verhaltens gegen Wasserdampf fehlte aber eine sichere Grundlage. Die Versuche wurden daher in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt, insbesondere auch deshalb, weil inzwischen R. Schenck [27]) auf Grund anderer Methoden

---

[25]) In einigen Fällen wurde der über dem Eisen entstandene Wasserstoff nach dem Trocknen durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd wieder mit Kupferoxyd verbrannt und als Wasser bestimmt. Die so erhaltenen Werte waren aber höher als die durch Wägung des Versuchsrohres gefundenen, weil der durch das Kupferoxyd in der Versuchshülse nicht oxydierte Wasserstoffrest (etwa 1%) nun mitbestimmt wurde.

[26]) Ritter, Dissertation Münster i. W.

[27]) R. Schenck, Der Einfluß von Zuschlägen auf die Eisengleichgewichte und seine Beziehung zu den gemischten Katalysatoren (Vortrag in Münster i. W. am 15. Juni 1928)· Chemische Probleme der Eisenforschung (Vortragsreihe in Essen 31. Jan., 1. Febr. u. 14. Febr. 1929); Die Eigenschaften

einen wesentlich tieferen Einblick in die Wirkungsweise von Zuschlägen auf die Oxydierbarkeit des Eisens (und anderer Metalle) gewonnen hat, als bei einer Fortsetzung der vorstehend beschriebenen Versuche zu erwarten gewesen wäre.

Vorbemerkungen zu weiteren Versuchen.

Sowohl R. Schenck[28]) als auch F. Fischer und H. Tropsch[29]) nehmen an, daß bei der Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck über Eisen Carbide auftreten, die kohlenstoffreicher sind als das Fe_3C. Mit Rücksicht hierauf wurde daher im weiteren versucht, durch Studium der auf S. 4 unter 2., 3. und 4. genannten Reaktionen über den Reaktionsmechanismus Klarheit zu bekommen, weil diese Umsetzungen kohlenstoffhaltige Produkte liefern.

Die Reaktionen zwischen Kohlenoxyd, Eisenoxyd und Eisen gehören in das außerordentlich interessante Gebiet des Systems Fe — C — O. Es gibt darin zahlreiche chemische Gleichgewichte, die besonders durch Schenck in einem großen Temperaturbereich eingehend erforscht worden sind[30]). Die für die Fischersche Erdölsynthese vorwiegend in Betracht kommenden Temperaturen liegen aber noch unterhalb dieses Bereiches. Es war auf Grund der Arbeiten von Schenck anzunehmen, und von Ritter[31]) in diesem Sinne angestellte Versuche hatten die Befürchtung bestätigt, daß bei den verhältnismäßig tiefen Temperaturen um 275° die in Frage kommenden Gleichgewichte sich zu langsam oder vielleicht überhaupt nicht einstellen würden. Es war daher zweckmäßig, eine andere Arbeitsweise zu wählen.

---

der metallischen Mischkatalysatoren und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten. Deutsche Forschung Heft 3 (Metallforschung) (1928) 31—65.

[28]) Stahl u. Eisen 46 (1926) 674.

[29]) Brennstoffchemie 7 (1926) 98, 100, 102.

[30]) R. Schenck, Z. anorg. Ch. 164 (1927) 145—185 u. 313—325, ebenda 167 (1927) 254—314 u. 315—328; R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. Ch. 166 (1927) 113—154, ebenda 171 (1928) 239—257.

[31]) Dissertation Münster i. W.

Ritter[31]) führte Versuche durch, indem er (gewöhnlich bei 275°) Kohlenoxyd über Eisenoxyd bzw. Eisen (auch mit Zusätzen) leitete. Er erhielt dabei vergleichbare Werte für die Reduktions- und Kohlungsgeschwindigkeiten. Als er jedoch durch die Kohlung vielleicht entstandene Carbide bei 275° durch Überleiten von Wasserstoff zur Reaktion zu bringen versuchte, fand er keine wesentliche Gewichtsabnahme, die bei einer Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe zu erwarten gewesen wäre.

Die eigenen Versuche wurden zunächst in der gleichen Weise angestellt, um das von Ritter gesammelte Vergleichsmaterial zu ergänzen. Als sich aber herausstellte, daß es doch gelingt, einen erheblichen Teil des in dem gekohlten Eisen enthaltenen Kohlenstoffs bei 275° mit Wasserstoff zu verflüchtigen, wurde die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die mit dieser Reaktion zusammenhängenden Fragen gerichtet.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf reines Eisenoxyd[32]).

Genau eingewogenes, fein gepulvertes Eisenoxyd wurde in einem beiderseits ausgezogenen schwer schmelzbaren Glasrohr, wie es auch bei den Wasserdampfversuchen benutzt worden war, bei Temperaturen um 450° im Stickstoffstrom getrocknet. Bei den aus Ferrooxalat hergestellten Eisenoxydproben fand die Trocknung im Sauerstoffstrom statt, um dabei den etwa noch vorhandenen Kohlenstoff zu oxydieren. Die festgestellte Gewichtsabnahme wurde von der Einwaage abgezogen. Der Rest sei als Reineinwaage bezeichnet.

In einem elektrisch heizbaren Aluminiumblockofen[33]) wurde die Erhitzung auf die Versuchstemperatur vorgenommen. Bis diese erreicht war, blieb das Versuchsrohr an die Stickstoffleitung angeschlossen. Zur Temperaturmessung diente ein Thermometer,

---

[32]) v. Wangenheim, Brennstoffchemie 8 (1927) 385—388; F. Fischer u. P. Dilthey, Brennstoffchemie 8 (1927) 388—391, ebenda 9 (1928) 24—30; H. H. Meyer, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf 10 (1928) 107—116.

[33]) Siehe Anm. 23 auf S. 8.

welches so weit in den Ofen hineinragte, daß seine Quecksilberkugel sich neben der Substanz befand. Bei einer Temperatur von 275° wurde Kohlenoxyd durch das Versuchsrohr geleitet. Dahinter war ein Kaliapparat[34]) geschaltet. Nach Beendigung eines jeden Versuchsabschnittes erfolgte Ausspülung mit Stickstoff. Zum Erkalten wurde das Versuchsrohr aus dem Ofen herausgenommen, wobei es aber an die Stickstoffleitung angeschlossen bleiben konnte. Die Gewichtsabnahme a des Versuchsrohres und die Gewichtszunahme b des Kaliapparates wurden durch Wägung ermittelt. Nach Ritter ließen sich dann die beiden einander überlagernden Wirkungen des Kohlenoxydes (Reduktion und Kohlung) leicht auseinanderrechnen. Die dem Bodenkörper entzogene Sauerstoffmenge x und die in irgendeiner Form dort abgelagerte Kohlenstoffmenge y stehen nämlich mit den Größen a und b durch die Gleichungen in Beziehung[35]):

$$a = x - y$$

$$b = \frac{44}{16}x + \frac{44}{12}y,$$

woraus sich die Bestimmungsgleichungen ergeben:

$$x = \frac{4}{7}a + \frac{12}{77}b$$

$$y = x - a.$$

Zunächst wurden die Versuche durchgeführt mit Fe_2O_3, das sich beim Erhitzen von Ferrooxalat gebildet hatte, und mit solchem, das durch Erhitzen von Eisenhydroxyd (aus Eisennitrat mit Ammoniak gefällt) gewonnen war. Die dafür gefundenen Werte sind weiter hinten in Tabellen und Kurven zusammengestellt. Fig. 4 und 5 zeigen, wieviel Prozent Gewichtsverlust durch Reduktion das Eisenoxyd jeweils seit Versuchsbeginn[36]) erlitten hat. Die Steilheit der Kurven entspricht also der Reduktionsgeschwindigkeit.

---

[34]) System Friedrichs (Blasen in Spiralwindungen aufsteigend).

[35]) Ritter, Dissertation Münster i. W.

[36]) Die in den einzelnen Abschnitten erzielten Gewichtsverluste sind zusammengezählt.

Die mit denselben Eisenoxydproben bei gleichen Einwaagen durchgeführten Versuche zeigen befriedigende Übereinstimmung. Die Brauchbarkeit der Versuchsanordnung ist damit sichergestellt. Nun ist aber beim Eisenoxyd aus Hydroxyd zu beobachten, daß bei Neuherstellung des Eisenoxydes unter gleichen Bedingungen die Reduktionsgeschwindigkeit erheblich abweicht. Die große Wichtigkeit noch so geringer Unterschiede in der Beschaffenheit der Bodenkörper macht sich also hier deutlich bemerkbar. Beim Vergleichen der Reduktionsgeschwindigkeiten muß diese Erscheinung berücksichtigt werden, insbesondere wird hierdurch die Vergleichbarkeit der für die beiden Eisenoxydsorten gefundenen Werte untereinander beeinträchtigt. Ritter hat bei den durch Erhitzen von Eisennitrat gewonnenen Eisenoxydproben keine nur durch Neuherstellung bedingte Unterschiede festgestellt. Offenbar sind die verschiedenen Eisenoxydsorten in dieser Beziehung verschieden empfindlich.

In Fig. 8, 9 und 11 ist der jeweilige Gehalt der Versuchssubstanz an Kohlenstoff in Prozenten der der Reineinwaage entsprechenden Eisenmenge graphisch dargestellt. Es kommt hier nur der erste ansteigende Teil jeder Kurve in Betracht, da sich der weitere Verlauf auf andere, noch zu beschreibende Versuche bezieht. Fig. 10 zeigt den maßstäblich vergrößerten Anfang einer der Kurven.

Aus Fig. 6 und 7 (relative Kohlungskurven) ist die jeweils vorhandene Kohlenstoffmenge in Prozenten des vorhandenen reduzierten Eisens ersichtlich. Als reduziertes Eisen ist hierbei die Menge Eisen bezeichnet, die nicht mehr als Fe_2O_3 oder Fe_3O_4, sondern als metallisches Eisen oder Carbid vorliegt[37]).

Die Gestalt der vorstehend erwähnten, die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd charakterisierenden Kurven (Fig. 4 und 5, Fig. 8, 9, 11 1. Teil, Fig. 10) befindet sich im wesent-

[37]) FeO kommt nicht in Frage, da bekannt ist, daß es sich bei so tiefen Temperaturen nicht bilden kann. R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. Ch. 166 (1927) 154; Chaudron, C. r. d. l'Acad. des sciences 172 (1921) 154.

lichen in Übereinstimmung mit den von Ritter angegebenen. Bezüglich der theoretischen Auswertung sei daher auf die Dissertation von Ritter verwiesen.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf reines Eisen.

Von den mit Kohlenoxyd wie vorstehend beschrieben reduzierten Eisenoxydsorten wurden auch einige Proben mit Wasserstoff bei einer Temperatur um 380° reduziert und dann bei etwa 275° mit Kohlenoxyd behandelt. Die jeweils im Bodenkörper vorhandene Kohlenstoffmenge wurde wieder in Prozenten der der Reineinwaage entsprechenden Eisenmenge graphisch dargestellt. Die Kurven liegen meist höher als die in dieser Weise von Ritter erhaltenen, der das Eisenoxyd durch Erhitzen von Nitrat herstellte[38]). Es bestätigt sich aber die Feststellung von Ritter, daß das mit Wasserstoff reduzierte Eisen bei nachträglicher Behandlung mit Kohlenoxyd weniger schnell Kohlenstoff aufnimmt als während der Reduktion mit Kohlenoxyd[39]).

Weiter hinten beschriebene, die Reaktionsfähigkeit des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs betreffende Versuche gaben Veranlassung dazu, trotz des großen damit verbundenen Zeitaufwandes die Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff bei tieferen Temperaturen vorzunehmen. Es erschien ratsam, diejenige Eisenoxydsorte zu verwenden, welche am reaktionsfähigsten ist. Dementsprechend wurde das Eisenoxyd durch Erhitzen von Nitrat hergestellt[40]). Bei Temperaturen unterhalb 320° ließ sich vollständige Reduktion mit Wasserstoff immerhin in einigen Tagen und Nächten erreichen.

Beim Behandeln des so gewonnenen Eisens mit strömendem Kohlenoxyd bei einer Temperatur von 275° zeigte sich, daß

---

[38]) Mit Eisenoxyd, das auf dem Wege über das Hydroxyd dargestellt war, wurden auch von Ritter einige Versuche unternommen, aber nicht bis zur vollständigen Reduktion durchgeführt.

[39]) Vgl. Heikichi Saito, Science Reports Tohôku Imp. Univ. **16**, 186—188; C 1927 II 1457/58.

[40]) Dissertation Ritter.

ziemlich schnell gerade die für eine etwaige Überführung des Eisens in Zementit notwendige Kohlenstoffmenge (7,16 Teile Kohlenstoff auf 100 Teile Eisen) abgelagert wurde. Die weitere Abscheidung von Kohlenstoff erfolgte dann sehr langsam. Nun handelt es sich bei diesen Versuchen aber nicht um eine systematische Hauptuntersuchung, sondern nur um die Zusammenstellung von Material, welches bei den Vorbereitungen zu Versuchen anderer Art leicht nebenbei gewonnen werden konnte. Außerdem ist dieses Material so beschaffen, daß es zur theoretischen Auswertung des Zusammenhanges mit den anderen Versuchen bedarf. Infolgedessen sei erst in einem späteren Abschnitt weiter davon die Rede.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Eisenoxyduloxyd und Eisen.

Eisenoxyd wurde etwa zur Hälfte mit Wasserstoff reduziert und dann bei 275° mit Kohlenoxyd behandelt. Wegen des Zusammenhanges mit anderen Untersuchungen sei auch dieser Versuch erst in einem späteren Abschnitt erörtert.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd mit Zusatz von Kaliumkarbonat.

Anschließend an die Versuche mit reinem Eisenoxyd wurde die Wirkung eines Zuschlages von Kaliumkarbonat untersucht. Im Interesse einer guten Vergleichbarkeit erschien es ratsam, das Eisenoxyd nicht neu herzustellen.

Einem Teil von dem Fe_2O_3, von welchem die Proben für die Versuche Nr. 47, 48, 50 und 58 entnommen sind, wurde nachträglich Kaliumkarbonat zugesetzt, so daß auf 100 Mol Eisen 5,2 Mol Kaliumkarbonat kamen. In welcher Weise für eine möglichst innige Durchdringung des Eisenoxydes mit dem Kaliumkarbonat gesorgt wurde, ist im speziellen Teil beschrieben (S. 43).

Die Versuchsausführung und die Berechnung der gesuchten Werte geschah zunächst in derselben Weise wie bei reinem Eisenoxyd. Tab. 20 (1. Teil) enthält die so für den Abschnitt A

von Versuch Nr. 51 gefundenen zahlenmäßigen Ergebnisse. Danach ist im Abschnitt A noch nicht alles Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduziert worden. Trotzdem hat schon eine Ablagerung von 6,9 mg Kohlenstoff stattgefunden. Diese Feststellung steht scheinbar im Widerspruch zu den Versuchen mit reinem Eisenoxyd, die in Übereinstimmung mit der Literatur[41]) und mit Versuchen von Ritter erkennen ließen, daß die Kohlenoxydspaltung erst anfängt, wenn die Reduktion des Eisenoxydes über das Fe_3O_4 hinaus fortgeschritten ist.

Wenn man annimmt, daß die im vorliegenden Falle gefundene vorzeitige Kohlenoxydspaltung auf eine katalytische Wirkung des Kaliumkarbonats zurückzuführen ist, muß man erwarten, daß bei Fortsetzung des Versuchs die Kohlenoxydspaltung höchstens ganz allmählich nachläßt. Damit steht aber das Ergebnis des folgenden Versuchsabschnittes im Widerspruch. Die im Abschnitt B in 1 Stunde und 50 Min. erfolgte Kohlenstoffablagerung ist geringer als die im Abschnitt A in 10 Min. bewirkte.

Als Ursache für die Komplikation wurde vermutet, daß vielleicht beim Trocknen im N_2-Strom bei etwa 450° vor Beginn des Versuchs ein Teil der im Kaliumkarbonat gebundenen Kohlensäure verloren gegangen war. In diesem Falle mußte der Bodenkörper während des Versuchs für Kohlensäure aufnahmefähig sein und eine Störung in der Anwendbarkeit der Bestimmungsgleichungen für x und y eintreten. Dementsprechend wurde bei Versuch Nr. 52 beim Trocknen der Substanz im Stickstoffstrom bei bis 470° steigender Temperatur hinter das Versuchsrohr ein Chlorcalciumrohr und ein Kaliapparat geschaltet.

Aus der Wägung des Kaliapparates ergab sich die überraschende Tatsache, daß fast die gesamte, in der Versuchssubstanz gebunden gewesene Kohlensäure ausgetrieben worden war (Tab. 21). Dieser Vorgang mußte durch die sauren Eigen-

---

[41]) R. Schenck u. F. Zimmermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 (1903) 1236.

schaften[42]) des Eisenoxydes ermöglicht sein. Daher konnte angenommen werden, daß bei einer mit Kohlensäurebildung verbundenen Reduktion des Fe_2O_3 der Bodenkörper die ihm vorher entzogene Kohlensäure wieder aufnehmen würde. Bei Anwendung der Bestimmungsgleichungen für x und y geschah nun die Berücksichtigung dieses Vorganges in der Weise, daß anstatt der gefundenen Werte für a und b die Werte a′ und b′ eingesetzt wurden, die hätten gefunden werden müssen, wenn eine Kohlensäureaufnahme durch die Substanz nicht stattgefunden hätte. a′ und b′ ergeben sich aus a und b durch Hinzuzählung der vom Bodenkörper aufgenommenen Kohlensäuremenge. Es wurde angenommen, daß diese Menge gleich der vorher abgegebenen war, weil ein reichlicher Überschuß an Kohlensäure auftrat. Dementsprechend brauchte die beschriebene Korrektur für die auf den Abschnitt A folgenden Versuchsabschnitte nicht angewendet zu werden.

Die Gestalt der für Versuch Nr. 52 aufgestellten Reduktions- und Kohlungskurven befindet sich in Übereinstimmung mit denen für reines Eisenoxyd. Gleiches gilt auch für Versuch Nr. 51, nachdem die durch Versuch Nr. 52 als notwendig erwiesene Korrektur dort in entsprechender Weise angebracht ist und die erwähnten Widersprüche in Fortfall gebracht hat (Fig. 15 u. 16).

Bei Versuch Nr. 51 und bei Versuch Nr. 52 ist die Reduktionsgeschwindigkeit geringer als bei den Versuchen mit reinem Eisenoxyd.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen mit Zusatz von Kaliumkarbonat.

Eine Probe des Kaliumkarbonat enthaltenden Eisenoxydes, das für die Versuche Nr. 51 und 52 bereitet war, wurde nach dem Trocknen bei einer Temperatur bis 453° im Stickstoff-

[42]) E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen (1917) 288. Nach van Bemmelen und Klobbie (J. pr. Chem. 46 [1892] 505) bildet sich Kaliumferrit beim Erhitzen von Eisenoxyd mit starker Kalilauge und beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Kaliumkarbonat und Chlorkalium.

strom[43]) bei einer Temperatur um 380° mit Wasserstoff reduziert. Hierauf wurde bei 275° Kohlenoxyd übergeleitet. Berücksichtigt man die auf Grund von Versuch Nr. 52 notwendige Korrektur[44]), so ergibt sich (Tab. 22) die aus Fig. 16 ersichtliche Kohlungskurve. Dieselbe läßt erkennen, daß die Kohlung viel langsamer verlaufen ist als bei den Versuchen mit reinem Eisen (Fig. 12).

Einwirkung von Wasserstoff auf gekohltes Eisen.

Weiter oben sind Versuche beschrieben, bei denen Eisenoxyd bei 275° mit Kohlenoxyd reduziert wurde. Wenn sich hierbei ein für die Erdölsynthese wichtiges Carbid gebildet hatte, mußte der Versuch aussichtsreich erscheinen, dasselbe mit Wasserstoff bei 275° zur Reaktion zu bringen[45]). Über die durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd erhaltenen Präparate wurde bei 275° Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 Ltr./Std. geleitet. Hierbei ergab sich ein Gewichtsverlust, der nur dadurch entstanden sein konnte, daß Wasserstoff mit Kohlenstoff unter Bildung einer flüchtigen Verbindung in Reaktion getreten war. Der in der Zeiteinheit erzielte Gewichtsverlust war während der ersten Stunden gering. Dann vergrößerte er sich erheblich, verringerte sich aber schließlich wieder und wurde fast gleich Null, noch bevor aller Kohlenstoff verbraucht war.

Es läßt sich also die merkwürdige Erscheinung beobachten, daß die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff erst nach einer gewissen Anlaufzeit ihre größte Geschwindigkeit erreicht.

---

[43]) Da die Versuche Nr. 51 und 52 zu dieser Zeit noch nicht ausgeführt waren, war noch nicht bekannt, daß es zweckmäßig gewesen wäre, beim Trocknen ausgetriebene Kohlensäure zu bestimmen.

[44]) Ihre Höhe wurde der Einwaage entsprechend aus dem Wert von Versuch Nr. 52 berechnet.

[45]) F. Fischer u. H. Tropsch, Brennstoffchemie 7 (1926) 98.

Wenn das Auftreten dieser Anlaufzeit auf die Versuchsanordnung zurückzuführen wäre, müßte sie nach jeder Versuchsunterbrechung erneut auftreten, da ja die Versuchsbedingungen in den einzelnen Entkohlungsabschnitten gleich sind. Sie dürfte dann bei gleich langen Versuchsabschnitten nicht zu erkennen sein. Außerdem müßte, wenn ein kurzer Versuchsabschnitt einem langen folgt, stets eine scheinbare Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit eintreten. Fig. 17 und Fig. 18 zeigen aber im Gegensatz dazu, daß das Gefälle der einzelnen Kurvenstücke abhängig ist von ihrer Entfernung vom Kurvenanfangspunkt. Die Anlaufzeit muß also mit den Eigenschaften des Bodenkörpers zusammenhängen. Sie ist auch wahrscheinlich die Ursache dafür, daß Ritter bei gleichen Versuchen keinen Erfolg erzielt hatte. Er hatte nämlich den Wasserstoff nur wenige Stunden einwirken lassen.

Besonders beachtenswert ist die Tatsache, daß die Summe der bei einem Versuch erzielbaren Gewichtsabnahmen kleiner ist als die ursprünglich vorhandene Kohlenstoffmenge. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß nur ein Teil des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff zu reagieren vermochte. Beim Vergleichen von Versuchen, bei denen sowohl Eisen als auch Kohlenstoff in verschiedenen Mengen vorhanden war, kann man erkennen, daß die Menge des reaktionsfähigen Kohlenstoffs nicht etwa der gesamten Kohlenstoffmenge, sondern der Eisenmenge proportional war (Vers. Nr. 47 und 50, Tab. 24 und 25). Das Verhältnis entsprach ziemlich genau einem Carbid von der Zusammensetzung Fe_2C.

Bei Versuch Nr. 57 wurde nach der Behandlung mit Wasserstoff abermals bei 270—280° Kohlenoxyd übergeleitet (Tab. 29), bis die dadurch neu abgeschiedene Kohlenstoffmenge etwas größer war als die vorher mit Wasserstoff verflüchtigte. Auch hierbei zeigte sich, daß die Kohlenoxydspaltung anfangs besonders groß war. Als die neugekohlte Substanz mit Wasserstoff bei 270—280° behandelt wurde, erfolgten abermals Gewichtsabnahmen, deren Summe ungefähr einem Carbid Fe_2C ent-

sprach. Ebenso wie bei den erstmalig gekohlten Proben erreichte die Entkohlungsreaktion erst nach einer gewissen Anlaufzeit ihre volle Geschwindigkeit.

Versuch Nr. 62 wurde in der gleichen Weise weitergeführt wie Nr. 57. Die Wiederkohlung wurde aber abgebrochen, bevor der vorher verflüchtigte Teil des Kohlenstoffs vollständig ersetzt war (Tab. 30). Der neue Kohlenstoff ließ sich dann mit Wasserstoff bei 275° fast vollständig verflüchtigen. Die Anlaufzeit trat aber nicht in Erscheinung (Fig. 11 u. 19).

Diese Feststellung läßt erkennen, daß der für eine große Entkohlungsgeschwindigkeit maßgebende Zustand des Bodenkörpers nicht nur durch eine gewisse Einwirkungsdauer des Wasserstoffs erreicht wird, sondern auch durch unvollständige Kohlung. Welche Erklärungen kommen nun hierfür in Betracht?

Der reaktionsfähige Kohlenstoff tritt vielleicht in zwei verschiedenen Arten auf, von denen sich die mit Wasserstoff langsamer reagierende erst gegen Ende der Kohlung bildet. Nun ist aber nicht sehr wahrscheinlich, daß die langsamer reagierende Art bei der Entkohlung zuerst verbraucht wird. Die Langsamkeit der Zersetzung könnte zwar durch Bildung von solchen Kohlenwasserstoffen vorgetäuscht werden, die erst oberhalb von 280° flüchtig sind. In diesem Falle wäre jedoch zu erwarten, daß die Kohlenwasserstoffe den Bodenkörper einhüllen und eine weitere Reaktion verhindern.

Die Anlaufzeit kann aber auch mit einem autokatalytischen Vorgang zusammenhängen, indem freies Eisen bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und dem als Carbid gebundenen reaktionsfähigen Kohlenstoff als Katalysator wirkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann gering, solange die Hauptmenge des Eisens noch im Carbid gebunden ist. Die Erklärung der beobachteten Tatsachen durch diese Annahme bereitet keine Schwierigkeiten. — Für die theoretische Auswertung der beschriebenen Versuche machte sich der große vorhandene Überschuß an Kohlenstoff als Übelstand bemerkbar. Bei der vollständigen Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei 270°—280° war ein Eisen

mit mindestens 17% Kohlenstoff angefallen (Tab. 3 u. 5—11), während für die Bildung einer Verbindung Fe_2C nur 10,74% Kohlenstoff erforderlich sind. Bricht man aber Reduktion und Kohlung vorzeitig ab, so besteht die Gefahr, daß bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasserstoff ein Gewichtsverlust durch Weiterreduktion eintritt, der den Gewichtsverlust durch Kohlenwasserstoffbildung zu groß erscheinen läßt.

Es lag nahe, den Übelstand zu beseitigen durch Benutzung einer Substanz, die aus Eisenoxyd durch Reduktion mit Wasserstoff und nachträgliche Kohlung mit Kohlenoxyd erhalten war. In diesem Falle konnte ja die Kohlung jederzeit abgebrochen werden. Dementprechend wurde bei Versuch Nr. 61 verfahren. Die abgelagerte Kohlenstoffmenge belief sich hier auf 12,7% (Tab. 14). Es gelang aber nur, 9,5% (bezogen auf Eisen) bei 275° mit Wasserstoff zu verflüchtigen (Tab. 31 u. Fig. 20).

Die Ursache für diesen Mißerfolg wurde in der hohen Temperatur bei der Reduktion mit Wasserstoff gesucht.

Wegen des großen Zeitaufwandes, den eine vollständige Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff bei erheblich tieferer Temperatur erfordert, erschien es zweckmäßig, bei Versuch Nr. 65 einen Mittelweg einzuschlagen.

Eisenoxyd (aus erhitztem Nitrat) wurde bei 262—293° im Wasserstoffstrom in 36 Stunden ungefähr zur Hälfte reduziert und lediglich die Restreduktion mit Kohlenoxyd bei etwa 275° vorgenommen. Die Hoffnung, daß es gelingen würde, auf diese Weise zu Präparaten ohne wesentlichen Kohlenstoffüberschuß zu gelangen, ging nicht in Erfüllung. Die nachträgliche Kohlung des schon vorhandenen Eisens beeinträchtigte anfangs die Restreduktion (Tab. 18). So wurde schließlich ein Eisen erhalten, das zwar nicht 17, aber immer noch 15% Kohlenstoff enthielt. Mit strömendem Wasserstoff konnte bei 275° hieraus wieder die einem Carbid Fe_2C entsprechende Kohlenstoffmenge verflüchtigt werden (Tab. 32).

Da der bei Versuch Nr. 65 eingeschlagene Weg sich für die Gewinnung eines Präparates ohne überschüssigen Kohlenstoff

als ungeeignet erwiesen hat, wurde schließlich doch bei weiteren Proben vollständige Reduktion im Wasserstoffstrom bei verhältnismäßig tiefer Temperatur vorgenommen und dann Kohlenoxyd bei 275° übergeleitet. Auf den Verlauf der Kohlung ist schon auf S. 15 hingewiesen. Die Kohlung wurde nur so lange fortgesetzt, bis die Zusammensetzung des Bodenkörpers der Formel Fe_2C entsprach (Versuche Nr. 68, 71; Tab. 16 u. 17). Bei den Versuchen 68 und 71 wurde dann bei 275° Wasserstoff übergeleitet. Fig. 20 zeigt den Verlauf der dadurch erhaltenen Entkohlungskurven (Tab. 33 u. 34). In beiden Fällen konnte keine vollständige Entkohlung erzielt werden. Immerhin war aber die verflüchtigte Kohlenstoffmenge größer als die, welche mit dem Eisen Zementit gebildet haben konnte. Auch bei den Versuchen Nr. 49 u. 52 (mit Kaliumkarbonatzusatz) wurde die Verflüchtigung des abgelagerten Kohlenstoffs durch Wasserstoff versucht. Die erzielten Gewichtsabnahmen waren aber im Vergleich zu denen bei anderen Versuchen sehr gering (Fig. 16, Tab. 35 u. 36).

Macht man die Annahme, daß bei den beschriebenen Versuchen tatächlich ein Carbid von der Zusammensetzung Fe_2C eine Rolle spielt, so ergibt sich folgendes Bild[46]):

Wird über Eisenoxyd bei 275° Kohlenoxyd geleitet, so findet Bildung von Fe_2C statt.

---

[46]) Während der Anfertigung dieser Arbeit erschienen Veröffentlichungen von A. H. Bahr und Th. Bahr über „Die Kohlenoxydspaltung an Nickel". Sie enthalten viele Analogien zu den hier zu beschreibenden Ergebnissen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61 (1928) 2177—2183 u. 2465—2469. Es sei hier ferner erwähnt, daß Ulrich Hofmann bei der röntgenographischen Untersuchung von Eisen, über das er bei 400° Kohlenoxyd geleitet hatte, Linien eines unbekannten Carbids festzustellen glaubte. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61 (1928) 1180—1195 u. 2183—2194. Bei sehr hohen Temperaturen (im Schmelzfluß) ist ein Diferrocarbid Fe_2C von O. Ruff u. O. Goecke nachgewiesen worden. Ruff u. Goecke, C 1911 II 1417 nach Metallurgie 8 (1911) 417—421; Ruff, C 1911 II 1418 nach Metallurgie 8 (1911) 456 - 464. Siehe auch F. Fischer u. P. Dilthey, Brennstoffchemie 9 (1928) 29; außerdem F. Wever, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf 4 (1923) 68. Daselbst ist erwähnt: Benedicks, Recherches Physiques et Physico-Chimiques sur l'Acier au Carbone, Uppsala (1904) 45.

Außerdem macht sich die bekannte Kohlenoxydspaltung nach der Gleichung

$$2\,CO = C + CO_2$$

bemerkbar, die aber erheblich langsamer verläuft als die Carbidbildung.

Der im Carbid Fe_2C gebundene Kohlenstoff kann mit Wasserstoff bei 275° vollständig verflüchtigt werden. Das dann zurückbleibende Eisen vermag wieder mit Kohlenoxyd unter Bildung von Fe_2C zu reagieren. Die Reaktion ist also auch dann möglich, wenn das Eisen nicht in statu nascendi vorliegt. Bei Benutzung von Eisen, welches aus Eisenoxyd durch Reduktion mit Wasserstoff erhalten ist, verläuft die Kohlung weniger rasch[47]).

Das Ergebnis der Versuche Nr. 68 u. 71 läßt sich leicht erklären durch die Annahme, daß, auch wenn die Bildung von Fe_2C noch nicht beendet ist, schon die bekannte Kohlenoxydspaltung zur Abscheidung von Kohlenstoff führt, welcher nicht vom Eisen gebunden wird[48]). Damit befindet sich in Übereinstimmung, daß die bei Versuch Nr. 68 mit Wasserstoff verflüchtigte Kohlenstoffmenge etwas größer ist als bei Versuch Nr. 71. Bei Versuch Nr. 68 war nämlich die Kohlung schneller verlaufen (Fig. 12), und es war dementsprechend für die gewöhnliche Kohlenoxydspaltung weniger Zeit vorhanden. Während der bei den Versuchen Nr. 57 und 62 durchgeführten Neukohlungen fand ebenfalls wegen der kurzen Zeitdauer keine wesentliche Ablagerung von freiem Kohlenstoff statt, die sich bei der zweiten Entkohlungsperiode störend bemerkbar gemacht hätte.

Da die gewöhnliche Kohlenoxydspaltung schon vor Beendigung der Carbidbildung stattfindet, kann man annehmen, daß beide Reaktionen nebeneinander sich abspielen. In diesem Punkte würde dann die Analogie zu den von Bahr[46]) beim Nickel erforschten Verhältnissen scheinbar aufhören. Bahr nimmt nämlich an, daß bei der gewöhnlichen Kohlenoxydspaltung nicht reines Nickel,

---

[47]) Siehe S. 14 Anm. 39 und Dissertation Ritter.

[48]) Ritter (Dissertation) war zu demselben Schluß durch Auswertung der Kohlungskurven gekommen.

sondern ein kohlenstoffreiches Carbid als Katalysator wirkt. Sorgfältig muß erwogen werden, ob der Schluß zwingend ist, daß die bekannte katalytische Kohlenoxydspaltung an Eisen nicht in analoger Weise wie an Nickel eines kohlenstoffreichen Carbides als Katalysator bedarf. Dabei ergibt sich, daß es doch nicht unmöglich ist, die beobachteten Tatsachen mit einer Analogie zwischen Eisen und Nickel auch in dieser Beziehung in Einklang zu bringen. Wenn nämlich das bei der gewöhnlichen Kohlenoxydspaltung an Eisen vielleicht als Katalysator auftretende unbekannte Carbid eine sehr hohe Kohlenstofftension hat, kann sich die vorzeitige Kohlenoxydspaltung in folgender Weise erklären lassen[49]: Ein Teil des zuerst gebildeten Fe_2C wird in das unbekannte Carbid übergeführt. Dieses bewirkt die katalytische Kohlenoxydspaltung, schon bevor alles übrige Eisen in Fe_2C übergeführt ist. Eine Vermehrung der Menge des unbekannten Carbids findet aber nicht statt, weil hierfür schon die geringe, durch die Kohlenoxydspaltung bedingte Kohlensäurekonzentration zu hoch ist.

Ein Zusatz von Kaliumkarbonat scheint die Bildung eines Carbides Fe_2C sehr zu erschweren.

Trotzdem die gemachten Beobachtungen sich in der vorstehend angegebenen Weise leicht erklären lassen, muß die Frage auftauchen, ob nicht noch andere Erklärungsmöglichkeiten vorhanden sind.

Man kann sich denken, daß bei der Entkohlung der Versuchssubstanzen durch Wasserstoff nicht ein Fe_2C vollständig abgebaut wird, sondern ein kohlenstoffreicheres Carbid sich in ein kohlenstoffärmeres verwandelt. In diesem Falle muß aber die weitere Annahme gemacht werden, daß ein Carbid existiert, welches noch weniger Kohlenstoff enthält als der Zementit, weil nämlich der nach der Entkohlung in der Substanz verbliebene

---

[49]) R. Schenck u. F. Zimmermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 (1903) 1231—1251; S. Hilpert u. Th. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48 (1915) 1282—1284.

Kohlenstoffrest in einigen Fällen geringer war, als dem Zementit entsprechen würde (Tab. 27 und 31—34).

Es besteht die weitere Möglichkeit, daß der mit dem Wasserstoff zur Reaktion gebrachte Kohlenstoff im Eisen in gelöster Form vorgelegen hat. Auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials läßt sich nicht sicher entscheiden, ob die Bildung einer solchen Lösung oder eines Carbides Fe_2C zutrifft. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen sich einem Carbid sehr ähnlich verhält. In diesem Punkte kann nur eine röntgenographische Untersuchung Aufklärung bringen [50]).

Zusammenfassung.

Als wichtigstes Ergebnis der vorstehend beschriebenen Versuche hat sich herausgestellt, daß bei einer Temperatur von 275° Kohlenstoff aus Kohlenoxyd an Eisen in einer Form abgeschieden werden kann, die sich bei der gleichen Temperatur mit Wasserstoff zur Reaktion bringen läßt. Es handelt sich dabei entweder um ein Carbid von der Zusammensetzung Fe_2C oder um eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen. Da die Versuchsbedingungen den Verhältnissen bei der Erdölsynthese nach Fischer und Tropsch angepaßt waren, ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Bildung und Umsetzung dieses Carbides bzw. der Lösung für den Verlauf der Synthese wesentlich ist. Welche Rolle das Carbid oder die Lösung spielt, ist allerdings noch nicht aufgeklärt, insbesondere ist unsicher, ob nicht auch noch kohlenstoffreichere Carbide als Zwischenprodukte auftreten.

---

[50]) Analogie bei Eisennitriden: Gunnar Hägg, C 1928 II 219 nach Nature **121**, 826 und C 1928 II 1857 nach Nature **122**, 314; Brill, Naturwissenschaften **16**, 593 (C 1928 II 964).

Spezieller Teil.

Vorbemerkungen.

Die Gesamtheit der mit derselben Substanzprobe durchgeführten Untersuchungen ist als ein Versuch bezeichnet. Jeder Versuch setzt sich aus einzelnen Versuchsabschnitten zusammen. Die Gesamtheit von aufeinanderfolgenden gleichartigen Abschnitten eines Versuchs ist als Periode bezeichnet.

Die als Symbole benutzten Buchstaben haben folgende Bedeutung:

a = Gewichtsabnahme der Versuchssubstanz.

b = Gewichtszunahme des an das Versuchsrohr angeschlossenen Kaliapparates.

c = Gewichtszunahme zwischen zwei Versuchsabschnitten.

f = die neu reduzierte Eisenmenge. Dabei ist unter „reduzierter Eisenmenge" diejenige Eisenmenge zu verstehen, die aus einem Oxyd in den metallischen Zustand oder in ein Carbid übergeführt ist.

x = die der Versuchssubstanz entzogene Sauerstoffmenge.

y = die in irgendeiner Form im Versuchsrohr abgelagerte Kohlenstoffmenge.

z = Gewichtszunahme der Versuchssubstanz ($z = -a$).

Die Werte für a, b, c, f, x, y, z sind in Gramm angegeben.

h = Dauer eines Versuchsabschnittes in Stunden,

Σ vor einem der vorstehend erläuterten Zeichen bedeutet, daß zu dem betreffenden Wert die aus den vorhergehenden Abschnitten derselben Periode stammenden Werte hinzugezählt sind.

p = Gehalt der Versuchssubstanz an Kohlenstoff in Prozenten des Eisens.

q = die seit Beginn der betreffenden Entkohlungsperiode insgesamt verflüchtigte Kohlenstoffmenge in Prozenten des vorhandenen Eisens.

x und y lassen sich aus a und b mit Hilfe der Formeln [51])

$$x = \frac{4}{7}a + \frac{12}{77}b$$

$$y = x - a$$

berechnen.

Aus der Reineinwaage läßt sich durch Multiplikation mit 0,0334 der Gewichtsverlust v ermitteln, welcher der Reduktion von Eisenoxyd zu Eisenoxyduloxyd entspricht. $\Sigma x - v$ ist also die dem Eisenoxyduloxyd entzogene Sauerstoffmenge, und es gilt

$$(\Sigma x - v) \cdot 2{,}6175 = \Sigma f.$$

Die Zahlen am Ende der Kurven geben die Nummer des Versuchs an.

Sämtliche Versuche wurden bei gewöhnlichem Druck durchgeführt [52]).

Untersuchungen mit strömendem Wasserdampf.

Die Versuchsanordnung ist bereits im allgemeinen Teil beschrieben.

Nachstehend sind von der am meisten und von der am wenigsten reaktionsfähigen Eisenprobe die Werte für die Abschnitte A und B zusammengestellt (Tab. 1 und 2).

Untersuchungen mit strömendem Kohlenoxyd oder Wasserstoff.

Das Kohlenoxyd wurde entwickelt durch Eintropfen von Ameisensäure in heiße konzentrierte Schwefelsäure. Es wurde mit Kalilauge gewaschen und in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. Von hier gelangte es durch ein Chlorcalciumrohr in ein mit Kupfer beschicktes Rohr, das in einem elektrischen Ofen auf ungefähr 400° erhitzt wurde, um etwa vorhandenen freien Sauerstoff zu beseitigen. Hierauf wurde das Kohlenoxyd in einer Friedrichschen Waschflasche abermals mit Kalilauge

[51]) S. 12 und Dissertation Ritter.

[52]) Bei Berechnung der Versuchsergebnisse wurden ein Rechenschieber und Küsters Logarithmische Rechenfafeln benutzt.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 39.

Eisenoxyd aus Ferrooxalat.

Einwaage	0,8412 g	
Gewichtsverlust beim Nachtrocknen	0,0189 g	
Reineinwaage	0,8223 g	
Darin Fe	0,5751 g	
Gewichtsverlust bei Reduktion im Wasserstoffstrom bei 375°		0,2461 g
Theoretischer Verlust für $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$		0.0275 g
Dem Rest von		0,2186 g

entsprechen 0,5722 g Fe.

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	H_2O (Dampf) übergel. g	z	$\frac{100 \cdot z}{0,5722}$	$\frac{100\ z}{0,2186}$
A	272—280	2	5,65	0,0722	12,6	33,0
B	271—276	2	5.69	0.0236	4,1	10,8
Summe		4	11,34	0,0958	16,7	43,8

Tabelle 2.

Versuch Nr. 41.

Eisenoxyd aus Ferrooxalat.

Einwaage	0,8258 g	
Gewichtsverlust beim Nachtrocknen	0,0074 g	
Reineinwaage	0,8184 g	
Darin Fe	0,5724 g	
Gewichtsverlust bei Reduktion im Wasserstoffstrom bei 370°		0,2452 g
Theoretischer Verlust für $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$		0,0273 g
Dem Rest von		0,2179 g

entsprechen 0,5704 g Fe.

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	H_2O (Dampf) übergel. g	z	$\frac{100 \cdot z}{0,5704}$	$\frac{100\ z}{0,2179}$
A	274—278	2	6,40	0,0384	6,7	17,6
B	271—276	2	6,26	0,0140	2,5	6,4
Summe		4	12,66	0,0524	9,2	24,0

gewaschen, durch Barytwasser (als Indikator für Kohlensäure) und einen Strömungsmesser geleitet und über Natronkalk und Chlorcalcium getrocknet.

Der Wasserstoff wurde anfangs durch Elektrolyse von Natronlauge hergestellt[53]), in einem Gasometer über Wasser aufgefangen, mit Kalilauge gewaschen und nach dem Durchgang durch einen Strömungsmesser mit Chlorcalcium getrocknet. Da aber Gleichstrom nur im beschränkten Maße zur Verfügung stand, wurde zur Benutzung von elektrolytischem Wasserstoff übergegangen, der von den Elektrochemischen Werken in Ottensoos in Bomben geliefert wurde. Vor dem Trocknen wurde nun der Wasserstoff über auf etwa 500° erhitztes Kupfer geleitet zwecks Entfernung etwa vorhandenen freien Sauerstoffs.

Der zum Ausspülen der Versuchsrohre dienende, aus Stahlflaschen der Vereinigten Sauerstoffwerke in Mülheim-Ruhr entnommene Stickstoff wurde ebenso wie bei den Wasserdampfversuchen über auf etwa 600° erhitztes Kupfer geleitet und mit Kalilauge gewaschen. Die Trocknung erfolgte aber nur noch mit Chlorcalcium.

Die Erreichung eines konstanten Stromes von Kohlenoxyd oder Wasserstoff geschah meist in der Weise[54]), daß, während die in der Leitung vom Gasometer zum Versuchsrohr befindlichen Glashähne geöffnet waren, Wasser mit der für den Gasstrom gewünschten Geschwindigkeit in das Gasometersteigrohr eintropfte. Zur Einhaltung der Tropfgeschwindigkeit diente die aus Fig. 2 ersichtliche Anordnung.

Die die Versuchssubstanz enthaltenden Rohre aus schwer schmelzbarem Glase waren im wesentlichen ebenso beschaffen wie die von Ritter[55]) benutzten. Wegen der längeren Dauer der Versuche wurde aber eine größere Zahl von Glaswollepfropfen (meistens 6) angebracht (Fig. 3).

---

[53]) Moser, Die Reindarstellung von Gasen (1920) 39 und Dissertation Ritter.

[54]) Zeitweise wurde auch das von Ritter in seiner Dissertation beschriebene Verfahren benutzt.

[55]) Dissertation Münster i. W.

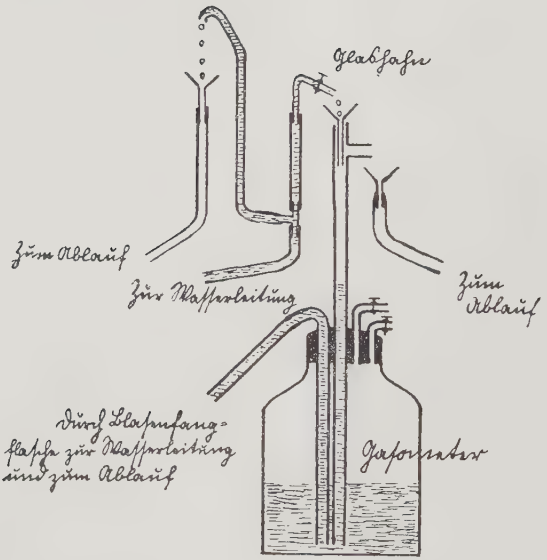
Glashahn
Zum Ablauf
Zur Wasserleitung
Zum Ablauf
Durch Glasrohr-
stopfen zur Wasserleitung
und zum Ablauf
Gasometer

Fig. 2.

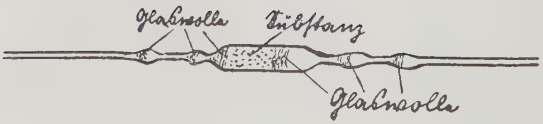
Glaswolle
Substanz
Glaswolle

Fig. 3.

Mehrere der nachstehend angeführten Tabellen weisen die Tatsache auf, daß die aus Σx berechneten Werte für Σf gegen Ende der Reduktionsperiode erheblich größer sind als die aus der Reineinwaage sich ergebende Eisenmenge. Diese Erscheinung hängt zusammen mit der beim Lagern der Versuchsrohre erfolgenden, am nächsten Tage feststellbaren Oxydation. Zieht man den Betrag dieser Oxydationen (Σc) von Σx ab, so ist in einigen Fällen der Rest immer noch zu groß. Offenbar spielt auch der während der einzelnen Versuchsabschnitte eingeschleppte Sauerstoff eine Rolle. Dementsprechend sind auch die Abweichungen bei den sich aus wenigen Einzelabschnitten zusammensetzenden Reduktionsperioden nur sehr gering. Bei wenigen langen Versuchsabschnitten ist nämlich weniger Gelegenheit zur Einschleppung von Sauerstoff vorhanden als bei vielen kurzen.

Herstellung des Eisenoxydes.

Ferrooxalat wurde im Tiegel im Aluminiumheizblock unter häufigem Umrühren erhitzt, so daß sich ein Verglimmen bemerkbar machte.

Das „Fe_2O_3 für den Versuch Nr. 47 (57)“ wurde wie folgt[56]) hergestellt: 250 (125) g kristallisiertes Eisennitrat wurden in 4 (2) l destilliertem Wasser gelöst. Die auf 54° (50°) erwärmte Lösung wurde unter Umrühren zu $2^1/_2$ ($1^1/_4$) l 3,4 (3,3) n Ammoniaklösung von 51° (45°) gegeben. Nach mehrmaligem Dekantieren mit destilliertem Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt, im Trockenschrank bei 100—140° getrocknet, in einer Achatreibschale feinstens pulverisiert und nochmal bei der gleichen Temperatur getrocknet.

Das Fe_2O_3 für Versuch Nr. 65 wurde in folgender Weise hergestellt[57]): Kristallisiertes Eisennitrat wurde in einer Porzellanschale mit freier Flamme geschmolzen, zur Trockene eingedampft, im Porzellantiegel im Aluminiumheizblock auf etwa 360° erhitzt und schließlich in einer Achatreibschale feinstens gepulvert.

---

[56]) Larson u. Brooks, Ind. engin. Chem. 18 (1926) 1305; Dissertation Ritter.

[57]) Dissertation Ritter.

Tabelle 3.

Versuch Nr. 44. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 von Versuch Nr. 41 (aus Ferrooxalat)
Einwaage . . . . . 1,9965 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis ca. 420°) 0,0165 g

Reineinwaage . . . . . 1,9800 g
Darin Fe . . . . . 1,3848 g
O_2 . . . . . 0,5952 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,9800	100 Σy / 1,3848	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,5952
A	271—274	2	0,0964	0,3555	0,1105	0,0141	0,1162	5,6	1,0	12,1	18,6
B	275—276	4	0,0373	0,2290	0,1675	0,0338	0,2654	8,5	2,4	12,7	28,1
C	272—275	6	0,0292	0,2030	0,2158	0,0529	0,3918	10,9	3,8	13,5	36,3
D	273—276	8	0,0236	0,1866	0,2584	0,0719	0,5033	13,1	5,2	14,3	43,5
E	273—290	9	0,0154	0,1081	0,2840	0,0821	0,5703	14,3	5,9	14,4	47,7
F	273—274	10	0,0120	0,0814	0,3035	0,0896	0,6213	15,3	6,5	14,4	51,0
G	273—276	12	0,0207	0,1549	0,3395	0,1049	0,7155	17,1	7,6	14,7	57,0
H	272—275	14	0,0156	0,1375	0,3698	0,1196	0,7948	18,7	8,6	15,0	62,1
I	273—274	16	0,0113	0,1326	0,3969	0,1354	0,8657	20,0	9,8	15,6	66,7
K	271—276	23	0,0493	0,3511	0,4798	0,1690	1,0827	24,2	12,2	15,6	80,6
L	272—277	29½	0,0306	0,2665	0,5388	0,1974	1,2371	27,2	14,3	16,0	90,5
M	271—275	36½	0,0219	0,1891	0,5808	0,2175	1,3470	29,3	15,7	16,1	97,6
N	271—276	42½	0,0084	0,1290	0,6057	0,2340	1,4122	30,6	16,9	16,6	101,8
O	269—295	52½	0,0011	0,2193	0,6405	0,2677	1,5033	32,3	19,3	17,8	107,6
P	270—272	54½	0,0000	0,0403	0,6468	0,2740	1,5198	32,7	19,8	18,0	108,7
Q	269—271	56½	0,0025	0,0263	0,6523	0,2770	1,5342	32,9	20,0	18,1	109,6
R	271—273	59	−0,0029	0,0292	0,6552	0,2828	1,5418	33,1	20,4	18,3	110,1
S	271—275	61	−0,0008	0,0204	0,6579	0,2863	1,5489	33,2	20,7	18,5	110,5
T	271—275	63	−0,0006	0,0183	0,6604	0,2894	1,5554	33,4	20,9	18,6	111,0
U	272—275	65	−0,0012	0,0167	0,6623	0,2925	1,5604	33,4	21,1	18,7	111,3
V	270—271	67	−0,0008	0,0176	0,6646	0,2956	1,5664	33,6	21,3	18,9	111,7
Summe			0,3690	2,9124							
				→	0,6647	0,2957					

$\Sigma c = 0{,}0388$ Siehe Fig. 4, 6 und 8.

$\Sigma x - \Sigma c = 0{,}6259$

Tabelle 4.

Versuch Nr. 46. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 von Versuch Nr. 41 (aus Ferrooxalat)

Einwaage	1,9086 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 432°)	0,0140 g
Reineinwaage	1,8946 g
Darin Fe	1,3251 g
O_2	0,5695 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,1 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,8946	100 Σy / 1,3251	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,5695
A	269—270	2/3	0,0689	0,2036	0,0711	0,0022	0,0204	3,8	0,2	10,8	12,5
B	270—272	1 1/3	0,0152	0,0746	0,0914	0,0073	0,0736	4,8	0,6	9,9	16,0
C	270—273	2	0,0123	0,0693	0,1091	0,0127	0,1199	5,8	1,0	10,6	19,2
D	272—273	4	0,0366	0,2047	0,1619	0,0289	0,2581	8,5	2,2	11,2	28,4

Siehe Fig. 4 und 6.

Tabelle 5.

Versuch Nr. 60. Reduktion und Kohlung mit CO.

Abschnitt A—D.

Fe_2O_3 aus Ferrooxalat

Einwaage	1,0116 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 449°)	0,0080 g
Reineinwaage	1,0036 g
Darin Fe	0,7019 g
O_2	0,3017 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,0036	100 Σy / 0,7019	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,3017
A	269—278	5	0,1021	0,4955	0,1356	0,0335	0,2673	13,5	4,8	12,5	44,9
B	268—286	25	0,0814	0,6516	0,2837	0,1002	0,6549	28,3	14,3	15,3	94,0
C	271—286	42	−0,0078	0,0932	0,2938	0,1181	0,6813	29,3	16,8	17,4	97,7
D	257—283	62	−0,0103	0,0634	0,2978	0,1324	0,6918	29,7	18,9	19,1	98,7
Summe			0,1654	1,3037							

→ 0,2977 0,1323

Σc = 0,0010

Σx − Σc = 0,2967

Abschn. E—J siehe Tabelle 23.
Siehe Fig. 4, 6 und 8.

Tabelle 6.

Versuch Nr. 63. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 von Versuch Nr. 60 (aus Ferrooxalat)

Einwaage . . . . . 1,0087 g

Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 494°) 0,0108 g

Reineinwaage . . . . . 0,9979 g

Darin Fe . . . . . 0,6979 g

O_2 . . . . . 0,3000 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 0,9979	100 Σy / 0,6979	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,3000
A	270—282	5	0,0936	0,4412	0,1222	0,0286	0,2327	12,2	4,1	12,3	40,7
B	274—282	10	0,0461	0,3029	0,1957	0,0560	0,4251	19,6	8,0	13,2	65,2
C	269—280	19	0,0360	0,2832	0,2604	0,0847	0,5944	26,1	12,1	14,3	86,8
D	272—281	24	0,0062	0,0862	0,2774	0,0955	0,6389	27,8	13,7	15,0	92,5
E	274—285	47	-0,0060	0,1391	0,2956	0,1197	0,6866	29,6	17,2	17,4	98,5
F	270—282	73	-0,0155	0,0748	0,2984	0,1380	0,6939	29,9	19,8	19,9	99,5
Summe			0,1604	1,3274							
				→	0,2985	0,1381					

$\Sigma c_{A-F} = 0{,}0047$

$\Sigma x - \Sigma c_{A-F} = 0{,}2938$

Siehe Fig. 4, 6 und 8.

Tabelle 7.

Versuch Nr. 47. Abschn. A—T Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 aus Hydroxyd

Einwaage . . . . . 2,0088 g

Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 505°) 0,0972 g

Reineinwaage . . . . . 1,9116 g

Darin Fe . . . . . 1,3370 g

O_2 . . . . . 0,5746 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100Σx / 1,9116	100Σy / 1,3370	100Σy / Σf	100Σx / 0,5746
A	274—276	25′	0,0675	0,1938	0,0688	0,0013	0,0131	3,6	0,1	9,9	12,0
B	274—276	3^{25}	0,0406	0,2016	0,1234	0,0153	0,1560	6,5	1,1	9,8	21,5
C	274—276	7	0,0367	0,2186	0,1784	0,0336	0,3000	9,3	2,5	11,2	31,0
D	272—275	8^{40}	0,0147	0,1027	0,2028	0,0433	0,3638	10,6	3,2	11,9	35,3
E	272—276	13	0,0394	0,2592	0,2657	0,0668	0,5285	13,9	5,0	12,6	46,2
F	273—276	21	0,0659	0,4718	0,3769	0,1121	0,8195	19,7	8,4	13,7	65,6
G	273—277	25	0,0237	0,1999	0,4216	0,1331	0,9366	22,1	10,0	14,2	73,4
H	269—274	28	0,0119	0,1173	0,4467	0,1463	1,0023	23,4	10,9	14,6	77,7
I	270 277	33	0,0197	0,1934	0,4881	0,1680	1,1106	25,5	12,6	15,1	84,9
K	273—276	38	0,0129	0,1451	0,5181	0,1851	1,1891	27,1	13,8	15,6	90,2
L	273—277	45	0,0081	0,1748	0,5500	0,2089	1,2726	28,8	15,6	16,4	95,7
M	274—278	49	0,0001	0,0754	0,5618	0,2206	1,3035	29,4	16,5	16,9	97,8
N	272—280	58	−0,0049	0,1140	0,5768	0,2405	1,3428	30,2	18,0	17,9	100,4
O	271—273	59	−0,0013	0,0189	0,5790	0,2440	1,3486	30,3	18,3	18,1	100,8
P	274—280	61	−0,0045	0,0328	0,5815	0,2510	1,3551	30,4	18,8	18,5	101,2
Q	272—277	63	−0,0026	0,0279	0,5844	0,2565	1,3627	30,6	19,2	18,8	101,7
R	272—274	65	−0,0031	0,0440	0,5895	0,2647	1,3760	30,8	19,8	19,2	102,6
S	271—273	67	−0,0034	0,0281	0,5919	0,2705	1,3823	31,0	20,2	19,6	103,0
T	271—273	69	−0,0033	0,0270	0,5942	0,2761	1,3883	31,1	20,7	19,9	103,4
Summe			0,3181	2,6463							
				⟶	0,5942	0,2761					

$\Sigma c_{A-T} = 0{,}0300$

$\Sigma x - \Sigma c = 0{,}5642$

Abschn. U—Z siehe Tabelle 24.
Siehe Fig. 5, 7 und 9.

Tabelle 8.

Versuch Nr. 50. Abschn. A—P. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 von Versuch Nr. 47 (aus Hydroxyd).

Einwaage	1,0365 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 445°)	0,0552 g
Reineinwaage	0,9813 g
Darin Fe	0,6863 g
O_2	0,2950 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	$\frac{100\,\Sigma x}{0,9813}$	$\frac{100\,\Sigma y}{0,6863}$	$\frac{100\,\Sigma y}{\Sigma f}$	$\frac{100\,\Sigma x}{0,2950}$
A	273—275	1/4	0,0342	0,0950	0,0343	0,0001	0,0039	3,5	0,01	2,5	11,6
B	273—276	2	0,0141	0,0712	0,0535	0,0052	0,0542	5,5	0,8	9,6	18,1
C	271—277	8	0,0417	0,2334	0,1137	0,0237	0,2118	11,6	3,5	11,2	38,5
D	268—300	13	0,0312	0,2044	0,1634	0,0422	0,3418	16,7	6,2	12,4	55,4
E	270—278	18	0,0216	0,1686	0,2020	0,0592	0,4429	20,6	8,6	13,4	68,5
F	274—277	20	0,0065	0,0680	0,2163	0,0670	0,4803	22,0	9,8	14,0	73,3
G	272—275	25	0,0127	0,1176	0,2419	0,0799	0,5473	24,7	11,6	14,6	82,0
H	269—279	45	0,0211	0,3024	0,3011	0,1180	0,7023	30,7	17,2	16,8	102,1
I	272—277	48	−0,0011	0,0334	0,3057	0,1237	0,7143	31,2	18,0	17,3	103,6
K	272—278	54	−0,0016	0,0459	0,3119	0,1315	0,7306	31,8	19,2	18,0	105,7
L	272—277	58	−0,0028	0,0344	0,3157	0,1381	0,7405	32,2	20,1	18,7	107,0
M	273—279	63	−0,0026	0,0398	0,3204	0,1454	0,7528	32,7	21,2	19,3	108,6
N	274—277	66	−0,0014	0,0216	0,3230	0,1494	0,7596	32,9	21,8	19,7	109,5
O	272—274	72	−0,0035	0,0353	0,3265	0,1564	0,7688	33,3	22,8	20,4	110,7
P	274—277	78	−0,0046	0,0377	0,3297	0,1642	0,7771	33,6	23,9	21,1	111,8
Summe			0,1655	1,5087							
				→	0,3297	0,1642					

$\Sigma c = 0,0258$

$\Sigma x - \Sigma c = 0,3039$

Abschn. Q—U siehe Tabelle 25.
Siehe Fig. 5 u. 7, 9 u. 10.

Tabelle 9.

Versuch Nr. 58. Abschn. A—D. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 von Versuch Nr. 47 (aus Hydroxyd).

Einwaage	1,0618 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 445°)	0,0574 g
Reineinwaage	1,0044 g
Darin Fe	0,7025 g
O_2	0,3019 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,0044	100 Σy / 0,7025	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,3019
A	271—276	11	0,1042	0,4998	0,1374	0,0332	0,2720	13,7	4,7	12,2	45,5
B	271—283	34	0.0794	0,6019	0,2766	0,0930	0,6363	27,5	13,2	14,6	91,6
C	270—278	54	0,0052	0,1702	0,3061	0,1173	0,7136	30,5	16,7	16,4	101,4
D	272—276	57	−0,0014	0,0193	0,3083	0,1209	0,7193	30,7	17,2	16,8	102,1
Summe			0,1874	1,2912							
				→	0,3083	0,1209					

Σc = 0.0088

Σx − Σc = 0,2995

Abschn. E—J siehe Tabelle 27.
Siehe Fig. 5, 7 u. 9.

Tabelle 10.

Versuch Nr. 57. Abschn. A—D. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 aus Hydroxyd.

Einwaage	1,0629 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 447°)	0,0626 g
Reineinwaage	1,0003 g
Darin Fe	0,6996 g
O_2	0,3007 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,0003	100 Σy / 0,6996	100 Σy / Σf	100 Σy / 0,3007
A	270—280	11	0,1416	0,7532	0,1983	0,0567	0,4316	19,8	8,1	13,1	65,9
B	270—282	30	0,0478	0,4556	0,2966	0,1072	0,6889	29,7	15,3	15,6	98,6
C	272—278	41	−0,0072	0,0660	0,3028	0,1206	0,7052	30,3	17,2	17,1	100,7
D	273—279	51	−0,0094	0,0449	0,3044	0,1316	0,7094	30,4	18,8	18,6	101,2
Summe			0,1728	1,3197							
				→	0,3044	0,1316					

Σc = 0,0022

Σx − Σc = 0,3022

Abschn. E—H siehe Tabelle 26.
Siehe Fig. 5, 7 u. 11.

Tabelle 11.

Versuch Nr. 62. Abschn. A—E. Reduktion und Kohlung mit CO.

Fe_2O_3 von Versuch Nr. 57 (aus Hydroxyd).

Einwaage	3,2253 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 487°)	0,2312 g
Reineinwaage	2,9941 g
Darin Fe	2,0941 g
O_2	0,9000 g

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	Σx	Σy	Σf	$\frac{100\,\Sigma x}{2{,}9941}$	$\frac{100\,\Sigma y}{2{,}0941}$	$\frac{100\,\Sigma y}{\Sigma f}$	$\frac{100\,\Sigma x}{0{,}9000}$
A	276—281	4	0,1601	0,5878	0,1831	0,0230	0,2175	6,1	1,1	10,6	20,3
B	277—283	16	0,1448	0,9766	0,4180	0,1131	0,8324	14,0	5,4	13,6	46,4
C	268—287	46	0,2084	1,6531	0,7947	0,2814	1,8184	26,5	13,4	15,5	88,3
D	249—283	76	0,0147	0,5806	0,8936	0,3656	2,0772	29,8	17,5	17,6	99,3
E	268—285	116	−0,0724	0,3134	0,9011	0,4455	2,0969	30,1	21,3	21,3	100,1
Summe			0,4556	4,1115							
				⟶	0,9011	0,4455					
				$\Sigma c =$	0,0066						
				$\Sigma x - \Sigma c =$	0,8945						

Abschn. F—J siehe Tabelle 28.
Siehe Fig. 5, 7 und 11.

Tabelle 12.

Versuch Nr. 43. Eisenoxyd von Versuch Nr. 41 (aus Oxalat).

Einwaage	1,0273 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 425°)	0,0080 g
Reineinwaage	1,0193 g
Darin Fe	0,7129 g
O_2	0,3064 g

Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 357—374° 0,3036 g*)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Absehn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	100 Σy / 0,7129
A	267—279	2	0,0369	0,1428	0,0012	0,0381	0,0381	5,3
B	273—275	4	0,0068	0,0372	0,0019	0,0087	0,0468	6,6
C	272—275	6	0,0051	0,0435	0,0039	0,0090	0,0558	7,8
D	270—277	8	0,0026	0,0495	0,0062	0,0088	0,0646	9,1
Summe			0,0514	0,2730	0,0132	0,0646		

Siehe Fig. 12.

Tabelle 13.

Versuch Nr. 45. Eisenoxyd von Versuch Nr. 41 (aus Oxalat).

Einwaage	0,9008 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 427°)	0,0083 g
Reineinwaage	0,8925 g
Darin Fe	0,6242 g
O_2	0,2683 g

Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 374—389°. 0,2663 g**)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,1 l/Stde.

Absehn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	100 Σy / 0,6242
A	271—293	1	0,0321	0,1190	0,0002	0,0323	0,0323	5,2
B	273—274	2	0,0042	0,0166	0,0002	0,0044	0,0367	5,9
C	276—277	3	0,0027	0,0120	0,0003	0,0030	0,0397	6,4
D	274—275	4	0,0020	0,0090	0,0003	0,0023	0,0420	6,7
E	272—276	6	0,0021	0,0148	0,0011	0,0032	0,0452	7,2
F	273—275	8	0,0019	0,0115	0,0007	0,0026	0,0478	7,7
G	276—278	10	0,0023	0,0122	0,0006	0,0029	0,0507	8,1
Summe			0,0473	0,1951	0,0034	0,0507		

$\Sigma c = 0{,}0040$. Siehe Fig. 12.

*) Das sind 99,1% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.
**) Das sind 99,3% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.

Tabelle 14.

Versuch Nr. 61. Abschn. A—E. Eisenoxyd von Nr. 57 (aus Hydroxyd).

Einwaage	1,0651 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 454°)	0,0748 g
Reineinwaage	0,9903 g
Darin Fe	0,6926 g
O_2	0,2977 g

Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 360—382° 0,2947 g*)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	$\frac{100\,\Sigma y}{0{,}6926}$
A	275—277	3	0,0595	0,2350	0,0026	0,0621	0,0621	9,0
B	235—277	7	0,0020	0,0214	0,0022	0,0042	0,0663	9,6
C	271—277	11	0,0006	0,0201	0,0028	0,0034	0,0697	10,1
D	271—286	33	0,0060	0,0407	0,0029	0,0089	0,0786	11,3
E	267—293	56	0,0073	0,0417	0,0023	0,0096	0,0882	12,7
Summe			0,0754	0,3589	0,0128	0,0882		

$\Sigma c = 0{,}0043$

$\Sigma x - \Sigma c = 0{,}0085$

Siehe Fig. 12.

Abschn. F—L siehe Tabelle 31.

Tabelle 15.

Versuch Nr. 67. Eisenoxyd von Versuch Nr. 65 (aus erhitztem Nitrat).

Einwaage	1,0117 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 455°)	0,0138 g
Reineinwaage	0,9979 g
Darin Fe	0,6979 g
O_2	0,3000 g

Abschn. A: Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 267—299° 0,3003 g**)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	$\frac{100\,\Sigma y}{0{,}6979}$
B	276—281	2	0,0505	0,1909	0,0009	0,0514	0,0514	7,4
C	276—283	5	0,0034	0,0364	0,0037	0,0071	0,0585	8,4
D	275—280	9	0,0031	0,0232	0,0018	0,0049	0,0634	9,1
E	279—283	13	0,0018	0,0187	0,0019	0,0037	0,0671	9,6
F	276—284	19½	0,0020	0,0201	0,0020	0,0040	0,0711	10,2
G	274—281	26	0,0017	0,0164	0,0016	0,0033	0,0744	10,6
H	242—283	30	0,0011	0,0110	0,0011	0,0022	0,0766	11,0
Summe			0,0636	0,3167	0,0130	0,0766		

$\Sigma c = 0{,}0080$

$\Sigma x - \Sigma c = 0{,}0050$

Siehe Fig. 12.

*) Das sind 99,0% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.

**) Das sind 100,1% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.

Tabelle 16.

Versuch Nr. 68. Abschn. A—E. Eisenoxyd von Versuch Nr. 65 (aus erhitztem Nitrat).

Einwaage . . . . . 1,0139 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 456°) 0,0135 g
Reineinwaage . . . . . 1,0004 g
Darin Fe 0,6997 g, O_2 0,3007 g

Abschn. A: Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 260—315° 0,3009 g*)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	100 Σy / 0,6997
B	274—277	1½	0,0484	0,1966	0,0030	0,0514	0,0514	7,3
C	273—280	5½	0,0035	0,0568	0,0069	0,0104	0,0618	8,8
D	268—280	14	0,0036	0,0323	0,0030	0,0066	0,0684	9,8
E	270—276	21	0,0047	0,0233	0,0009	0,0056	0,0740	10,6
Summe			0,0602	0,3090	0,0138	0,0740		

Σc = 0,0111
Σx — Σc = 0,0027

Siehe Fig. 12.

Abschn. F—I siehe Tabelle 33.

Tabelle 17.

Versuch Nr. 71. Abschn. A—G. Eisenoxyd von Versuch Nr. 65 (aus erhitztem Nitrat).

Einwaage . . . . . 1,0128 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 474°) 0,0145 g
Reineinwaage . . . . . 0,9983 g
Darin Fe 0,6982 g, O_2 0,3001 g

Abschn. A: Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 257—293° 0,3008 g**)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	100 Σy / 0,6982
B	275—284	2	0,0517	0,1944	0,0008	0,0525	0,0525	7,5
C	269—283	11½	0,0085	0,0393	0,0013	0,0098	0,0623	8,9
D	273—280	18	0,0023	0,0156	0,0011	0,0034	0,0657	9,4
E	277—279	22	0,0011	0,0125	0,0013	0,0024	0,0681	9,8
F	269—277	28	0,0030	0,0130	0,0003	0,0033	0,0714	10,2
G	271—281	35½	0,0031	0,0177	0,0010	0,0041	0,0755	10,8
Summe			0,0697	0,2925	0,0058	0,0755		

Σc = 0,0036
Σx — Σc = 0.0022

Siehe Fig. 12.

Abschn. H—L siehe Tabelle 34.

*) Das sind 100 1% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.
**) Das sind 100,2% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.

Tabelle 18.

Versuch Nr. 65. Abschn. A—G. Eisenoxyd aus erhitztem Nitrat.

Einwaage	1,0114 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 453°)	0,0135 g
Reineinwaage	0,9979 g
Darin Fe	0,6979 g
O_2	0,3000 g

Teilreduktion mit H_2. Strömungsgeschwindigkeit des H_2 0,9 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σ h	a = x	Σ x	$\frac{100\,\Sigma x}{0{,}3000}$
A	271—293	20	0,0997	0,0997	33,2
B	262—282	36	0,0454	0,1451	48,4
Summe			0,1451	$\frac{100\,\Sigma x}{0{,}9979} = 14{,}5$	$\Sigma f = 0{,}2926$.

Restreduktion und Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σ h	a	b	x	y	Σ x *)	Σ y	Σ f *)	$\frac{100\,\Sigma x^*)}{0{,}9979}$	$\frac{100\,\Sigma y}{0{,}6979}$	$\frac{100\,\Sigma y}{\Sigma f^*)}$	$\frac{100\,\Sigma x^*)}{0{,}3000}$
C	230 280	6	- 0,0079	0,2256	0,0306	0,0385	0,1757	0,0385	0,3727	17,6	5,5	10,3	58,6
D	269—276	12	0,0307	0,2252	0,0526	0,0219	0,2283	0,0604	0,5104	22,9	8,7	11,8	76,1
E	269—277	21	0,0320	0 2551	0,0580	0,0260	0,2863	0,0864	0,6622	28,7	12,4	13,0	95,4
F	270—283	30	0,0050	0,1066	0,0195	0,0145	0,3058	0,1009	0,7133	30,6	14,5	14,1	101,9
G	271—276	34	−0,0027	0.0259	0,0025	0,0052	0,3083	0,1061	0,7198	30,9	15,2	14,7	102,8
Summe			0.0571	0,8384	0,1632	0,1061							
				→	0,1633	0,1062							

Siehe Fig. 13. $\Sigma c = 0{,}0045$ $\Sigma x^*) - \Sigma c = 0{,}3038$.

Abschn. H—N siehe Tabelle 32.

*) Die Werte aus Abschn. A und B sind eingerechnet.

Bemerkungen zu Tabelle 19.

Schon im allgemeinen Teil ist darauf hingewiesen, daß beim Mischen des Eisenoxydes mit Kaliumkarbonat eine möglichst innige Durchdringung der Stoffe erstrebt wurde. Das geschah in folgender Weise: Zu dem gewogenen Eisenoxyd wurde in einem Tiegel eine abgemessene Menge der titrierten Kaliumkarbonatlösung gegeben. Das Gemisch blieb mehrere Tage im Exsikkator über Chlorcalcium stehen. Es trocknete dabei zu einem leicht zerfallenden Kuchen ein. Dieser wurde im Trockenschrank bei 100—135° weiter getrocknet und dann vorsichtig etwas nachpulverisiert.

Tabelle 19.

Herstellung der Substanz für die Versuche Nr. 49, 51 und 52.

Eisenoxyd von Versuch Nr. 47 (aus Hydroxyd) . . . . . 6,59 g
Davon sind abzuziehen als Feuchtigkeit (nach Tabelle 8 berechnet) 0,35 g
Rest (Fe_2O_3) . . . . . 6,24 g

Zugegeben 5,0 ccm 1,63 n Kaliumkarbonatlösung

1 g Substanz muß demnach in trockenem Zustand 0,0828 g K_2CO_3 enthalten.

Auf 100 Mol Fe kommen 5,21 Mol K_2CO_3.

Tabelle 20.

Versuch Nr. 51. Eisenoxyd mit Kaliumkarbonat (siehe Tabelle 19).

1. Teil. Abschn. A und B ohne Korrektur.

Einwaage . . . . . 1,1888 g
Gewichtsverlust beim Trocknen (bis 451°) 0,1080 g
Reineinwaage . . . . . 1,0808 g
Gehalt an K_2CO_3 nach Tabelle 19 . . . 0,0895 g
Fe_2O_3 . . . . . 0,9913 g
Darin Fe . . . . . 0,6933 g
O_2 . . . . . 0,2980 g
Theoretische Gewichtsabnahme für Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 0,0331 g

Reduktion und Kohlung mit CO

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	x	y	Σx	$\frac{100\,\Sigma x}{0{,}2980}$
A	272—279	10 Min.	0,0084	0,0673	0,0153	0,0069	0,0153	5,1
B	274—276	2	0,0123	0,0518	0,0151	0,0028	0,0304	10,2

Versuch Nr. 51. **Tabelle 20** (Fortsetzung). 2. Teil.

Abschn. A–R mit Berücksichtigung der durch Kohlensäureverlust beim Trocknen bedingten Korrektur.

Einwaage		1,1888 g
Gewichtsverlust beim Trocknen im N_2-Strom (bis 451°)	0,1080 g	
Nach Versuch Nr. 52 (Tab. 21) entfällt davon auf CO_2	0,0276 g	
Differenz $= H_2O$	0,0804 g →	0,0804 g
Einwaage $- H_2O$		1,1084 g
Gehalt an K_2CO_3 nach Tabelle 19		0,0918 g
Fe_2O_3		1,0166 g

Theoret. Gewichtsabnahme bei Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 0,0340 g

Darin Fe 0,7110 g, O_2 0,3056 g

Reduktion und Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Anm. Bei Abschn. A wurden für a und b die Werte a′ und b′ eingesetzt

a = 0,0084	b = 0,0673
CO_2 = 0,0276	CO_2 = 0,0276
a′ = 0,0360	b′ = 0,0949

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σ h	a	b	x	y	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,0166	100 Σy / 0,7110	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,3056
A	272–279	10′	0,0360	0,0949	0,0354	- 0,0006	0,0354	—	0,0037	3,5	—	—	11,6
B	274–276	2	0,0123	0,0518	0,0151	0,0028	0,0505	0,0028	0,0432	5,0	0,4	6,5	16,5
C	273 275	3	0,0056	0,0271	0,0074	0,0018	0,0579	0,0046	0,0626	5,7	0,6	7,4	18,9
D	275–277	4	0,0047	0,0262	0,0068	0,0021	0,0647	0,0067	0,0804	6,4	0,9	8,3	21,2
E	274 - 276	6	0,0074	0,0406	0,0106	0,0032	0,0753	0,0099	0,1081	7,4	1,4	9,2	24,6
F	274–276	12	0,0182	0,1083	0,0273	0,0091	0,1026	0,0190	0,1796	10,1	2,7	10,6	33,6
G	273 – 279	17	0,0121	0,0927	0,0213	0,0092	0,1239	0,0282	0,2353	12,2	4,0	12,0	40,5
H	273–277	28	0,0190	0,1812	0,0391	0,0201	0,1630	0,0483	0,3377	16,0	6,8	14,3	53,3
I	273 277	39	0,0078	0,1747	0,0317	0,0239	0,1947	0,0722	0,4206	19,2	10,1	17,2	63,7
K	271–279	61	- 0,0071	0,3015	0,0429	0,0500	0,2376	0,1222	0,5329	23,4	17,2	22,9	77,8
L	274–280	69	– 0,0077	0,1311	0,0160	0,0237	0,2536	0,1459	0 5748	25,0	20,5	25,4	83,0
M	271–278	84	– 0,0162	0,1912	0,0205	0,0367	0,2741	0,1826	0,6285	27,0	25,7	29,1	89,7
N	270–278	98	- 0,0180	0,1687	0,0160	0,0340	0,2901	0,2166	0,6704	28,6	30,5	32,3	94,9
O	272–279	117	– 0,0263	0.2113	0,0179	0,0442	0,3080	0,2608	0,7172	30,4	36,7	36,4	100,8
P	275 279	119	– 0,0031	0,0269	0,0024	0,0055	0,3104	0,2663	0,7235	30,6	37.5	36,8	101,6
Q	274–278	126	- 0,0088	0,0724	0,0062	0,0150	0,3166	0,2813	0,7397	31,2	39,5	38,0	103,6
R	272–277	133	– 0,0078	0,0664	0,0059	0,0137	0,3225	0,2950	0,7552	31,7	41,5	39,1	105,5
Summe			0,0281	1,9670	0,3225 → 0,3226	0,2944 → 0,2945				Siehe Fig. 14	Siehe Fig. 16	Siehe Fig. 15	Siehe Fig. 14

Σc = 0,0148

Σx – Σc = 0,3078

Versuch Nr. 52. **Tabelle 21.**

Abschn. A—O. Eisenoxyd mit Kaliumkarbonat (siehe Tabelle 19). Einwaage 1,1888 g
5 Stunden N_2 durchgeleitet. Strömungsgeschwindigkeit ca. 0,8 l/Stde.
Temperatur von Zimmertemperatur bis 468° steigend.
Gewichtsverlust der Versuchssubstanz . . . . . 0,1059 g
An Versuchsrohr Chlorcalciumrohr angeschlossen (Gewichtszunahme 0.0742 g). Dahinter Kaliapparat geschaltet.
Gewichtszunahme des Kaliapparates . . . . . 0,0276 g
Differenz $= H_2O$ . . . . . 0,0783 g → 0,0783 g
Einwaage $- H_2O$ . . . . . 1,1105 g
Gehalt an K_2CO_3 nach Tabelle 19 . . . . . 0,0920 g Darin CO_2 0,0293 g
Fe_2O_3 . . . . . 1,0185 g Darin Fe 0,7124 g,
O_2 0,3061 g
Theoret. Gewichtsabnahme bei Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 . . 0,0340 g

Reduktion und Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,0 l/Stde.

Anm. Bei Abschn. A wurden für a und b die Werte a′ und b′ eingesetzt.

a $= -$ 0,0010 b $=$ 0,0448
$CO_2 =$ 0,0276 $CO_2 =$ 0,0276
a′ $=$ 0,0266 b′ $=$ 0,0724

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	a	b	x	y	Σx	Σy	Σf	100 Σx / 1,0185	100 Σy / 0,7124	100 Σy / Σf	100 Σx / 0,3061
A	274—277	5′	0,0266	0,0724	0,0265	—	0,0265	—	—	2,6	—	—	8,7
B	275 276	10′	0,0052	0,0144	0,0052	—	0,0317	—	—	3,1	—	—	10,4
C	273 275	2	0,0181	0,0767	0,0223	0,0042	0,0540	0,0042	0,0524	5,3	0,6	8,0	17,6
D	266 – 280	26	0,0696	0,6428	0,1399	0,0703	0,1939	0,0745	0,4185	19,0	10,5	17,8	63,3
E	272—282	50	– 0,0071	0,4614	0,0678	0,0749	0,2617	0,1494	0,5960	25,7	21,0	25,1	85,5
F	273—274	53	– 0,0032	0,0453	0,0052	0,0084	0,2669	0,1578	0,6096	26,2	22,2	25,9	87,2
G	268—277	77	– 0,0237	0,2749	0,0293	0,0530	0,2962	0,2108	0,6863	29,1	29,6	30,7	96,8
H	271 – 280	99	– 0,0276	0,2015	0,0156	0,0432	0,3118	0,2540	0,7272	30,6	35,7	34,9	101,9
I	270—277	110½	– 0,0124	0,0947	0,0077	0,0201	0,3195	0,2741	0,7473	31,4	38,5	36,7	104,4
K	268 - 275	123	– 0,0122	0,0829	0,0059	0,0181	0,3254	0,2922	0,7628	32,0	41.0	38,3	106,3
L	271 277	134½	– 0,0120	0,0697	0,0040	0,0160	0,3294	0,3082	0,7732	32,4	43.3	39,9	107,6
M	271—280	146	– 0,0125	0,0638	0,0028	0,0153	0,3322	0,3235	0,7806	32,6	45,4	41,4	108.5
N	271—277	158	– 0,0128	0,0286	– 0,0028	0,0100	0,3294	0,3335	0,7732	32.4	46,8	43,2	107,6
O	272—282	170	– 0,0139	0,0872	0,0056	0,0195	0,3350	0,3530	0,7879	32,9	49,6	44,8	109,4
Summe			– 0,0179	2,2163	0,3350	0,3530				Siehe Fig. 14	Siehe Fig. 16	Siehe Fig. 15	Siehe Fig. 14
				→	0,3352	0,3531							

Σc $=$ 0,0191
Σx—Σc $=$ 0,3161

p $=$ 49,6

Abschn. P—R siehe Tabelle 35

Tabelle 22.

Versuch Nr. 49. Abschn. A—I. Eisenoxyd mit Kaliumkarbonat (siehe Tabelle 19)

Einwaage . . . . . 1,1415 g
Gewichtsverlust beim Trocknen im N_2-Strom (bis 453°) . . . . . 0,1037 g
Nach Versuch Nr. 52 (Tabelle 21) entfallen davon auf CO_2 . . . . . 0,0265 g
Differenz = H_2O . . . . . 0,0772 g → 0,0772 g
Einwaage — H_2O . . . . . 1,0643 g
Gehalt an K_2CO_3 nach Tabelle 19 . . . . . 0,0881 g
Fe_2O_3 . . . . . 0,9762 g

Darin Fe 0,6828 g, O_2 0,2934 g

Gewichtsverlust durch Reduktion im H_2-Strom bei 347—400° 0,2858 g*)

Kohlung mit CO. Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Anm.: Bei Abschn. A wurden für z und b die Werte z′ und b′ eingesetzt.

z =	0,0254	b =	0,6601
CO_2 =	0,0265	CO_2 =	0 0265
z′ =	— 0,0011	b′ =	0,0866

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	100 Σy / 0,6828
A	273—276	1	−0,0011	0,0866	0,0141	0,0130	0,0130	1,9
B	269—282	2	0,0019	0,0075	0,0001	0,0020	0,0150	2,2
C	273—279	4	0,0018	0,0097	0,0005	0,0023	0,0173	2,5
D	276—278	6	0,0013	0.0102	0,0008	0,0021	0,0194	2,8
E	272—274	10	0,0015	0,0142	0,0014	0,0029	0,0223	3,3
F	270—278	14	0,0011	0,0073	0,0005	0,0016	0,0239	3,5
G	276—279	18	0,0018	0,0066	0,0000	0,0018	0,0257	3,8
H	276—278	23	0,0016	0,0191	0,0021	0,0037	0,0294	4,3
I	268—282	92	0,0247	0,1851	0,0146	0,0393	0,0687	10,1
Summe			0,0346	0,3463	0,0341	0,0687		
					→ 0,0342	0,0688		p = 10,1
					Σc = 0,0154			
					Σx — Σc = 0,0188			

Siehe Fig. 16.

Abschn. K—L siehe Tabelle 36.

*) Das sind 97,4% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs.

Tabelle 23.

Versuch Nr. 60. Abschn. E—I. Entkohlung mit Wasserstoff.

Abschn. A—D siehe Tabelle 5.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°

Vorhanden: 0,7019 g Fe
0,1323 g C
p = 18,8

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
E	272—275	4	4	0,9	0.0086	0,0022	0,0086	1,2	17,6
F	273—275	4	8	0,9	0,0126	0,0032	0,0212	3,0	15,8
G	270—277	4	12	0,9	0,0303	0,0076	0,0515	7,3	11,5
H	269—276	4	16	1,0	0,0167	0,0042	0,0682	9,7	9,1
I	274—279	4	20	1,0	0,0064	0,0016	0,0746	10,6	8,2

Die Substanz erwies sich als pyrophor.

Siehe Fig. 17.

In einer Verbindung von der Formel Fe_2C kommen auf 100 g Fe theoretisch 10,74 g C.

Im Fe_3C kommen auf 100 g Fe theoretisch 7,16 g C.

Tabelle 24.

Versuch Nr. 47. Abschn. U—Z. Entkohlung mit Wasserstoff.

Abschn. A—T siehe Tabelle 7.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°

Vorhanden: 1,3370 g Fe
0,2761 g C
p = 20,7

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
U	274—281	2	2	1,1	0,0093	0,0047	0,0093	0,7	20,0
V	273—279	5	7	1,0	0,0341	0,0068	0,0434	3,2	17,5
W	272—274	2	9	1,0	0,0183	0,0092	0,0617	4,6	16,1
X	272—278	7	16	1,0	0,0708	0,0101	0,1325	9,9	10,8
Y	273—278	3	19	1,0	0,0068	0,0023	0,1393	10,4	10,3
Z	258—283	2	21	1,0	0,0009	0,0005	0,1402	10,5	10,2

Siehe Fig. 17.

Tabelle 25.

Versuch Nr. 50. Abschn. Q—U. Entkohlung mit Wasserstoff.
Abschn. A—P siehe Tabelle 8.
Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°
Vorhanden: 0,6863 g Fe
0,1642 g C $p = 23{,}9$

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
Q	273—275	2	2	1,0	0,0047	0,0024	0,0047	0,7	23,2
R	272—277	2	4	1,1	0,0044	0,0022	0,0091	1,3	22,6
S	274—275	4	8	1,0	0,0188	0,0047	0,0279	4,1	19,8
T	275—277	6	14	1,2	0,0404	0,0067	0,0683	10,0	13,9
U	267—281	6	20	1,0	0,0034	0,0006	0,0717	10,4	13,5

Siehe Fig. 18.

Tabelle 26.

Versuch Nr. 57. Abschn. E—H. Entkohlung mit Wasserstoff.
Abschn. A—D siehe Tabelle 10.
Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°
Vorhanden: 0,6996 g Fe
0,1316 g C $p = 18{,}8$

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
E	274—275	5	5	0,9	0,0324	0.0065	0,0324	4,6	14,2
F	272—277	5	10	1,0	0,0348	0,0070	0,0672	9.6	9,2
G	275—276	5	15	0,9	0.0028	0,0006	0,0700	10,0	8,8
H	270—277	5	20	1,0	0,0019	0,0004	0,0719	10,3	8,5

Siehe Fig. 17. — Abschn. I—Q siehe Tabelle 29.

Tabelle 27.

Versuch Nr. 58. Abschn. E—I. Entkohlung mit Wasserstoff.

Abschn. A—D siehe Tabelle 9.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°.

Vorhanden: 0,7025 g Fe
0,1209 g C $\quad p = 17{,}2$

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
E	275—276	4	4	1,0	0,0129	0,0032	0,0129	1,8	15,4
F	275—276	4	8	1,0	0,0279	0,0070	0,0408	5,8	11,4
G	272—280	4	12	0,9	0,0274	0,0069	0,0682	9,7	7,5
H	273—276	4	16	0,9	0,0088	0,0022	0,0770	11,0	6,2
I	273—276	4	20	1,0	0,0014	0,0004	0,0784	11,2	6,0

Siehe Fig. 17.

Tabelle 28.

Versuch Nr. 62. Abschn. F—J. Entkohlung mit Wasserstoff.

Abschn. A—E siehe Tabelle 11.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°.

Vorhanden: 2,0941 g Fe
0,4455 g C $\quad p = 21{,}3$

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
F	269—275	5,6	5,6	0,8	0,1630	0,0291	0,1630	7,8	13,5
G	269—274	3,4	9	1,0	0,0337	0,0099	0,1967	9,4	11,9
H	269 278	6	15	0,9	0,0067	0,0011	0,2034	9,7	11,6
I	270—275	9	24	1,0	0,0047	0,0005	0,2081	9,9	11,4

Abschn. K—P siehe Tabelle 30.

Siehe Fig. 18.

Tabelle 29.

Versuch Nr. 57. Abschn. I—Q.

Abschn. E—H siehe Tabelle 26.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°, dann möglichste Entkohlung mit H_2 bei der gleichen Temperatur.

Vorhanden: 0,6996 g Fe
0,0597 g C . $p = 8{,}5$

Neukohlung mit CO.

Strömungsgeschwindigkeit des CO 0,9 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	Σy	$\frac{100\,\Sigma y}{0{,}6996}$
I	263—277	1	0,0634	0,2541	0,0034	0,0668	0,0668	9,5
K	272—277	3	0,0056	0,0273	0,0011	0,0067	0,0735	10,5
L	269—276	6	0,0055	0,0328	0,0020	0,0075	0,0810	11,6
Summe			0,0745	0,3142	0,0065	0,0810		
	Siehe Fig. 11.			→	0,0064	0,0809		
					$\Sigma c = 0{,}0031$		$\frac{100\,\Sigma y}{0{,}6996} = 11{,}6 = r.$	
	$p = 20{,}1$				$\Sigma x - \Sigma c = 0{,}0033$			

r = Kohlenstoff aus Neukohlung in Prozenten des vorhandenen Eisens.

Zweite Entkohlungsperiode mit Wasserstoff.

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	r—q	p
M	271—276	4	4	1,0	0,0141	0,0035	0,0141	2,0	9,6	18,1
N	270—276	4	8	1,0	0,0313	0,0078	0,0454	6,5	5,1	13,6
O	271—277	5	13	1,0	0,0283	0,0057	0,0737	10,5	1,1	9,6
P	274—279	6	19	0,9	0,0023	0,0004	0,0760	10,9	0,7	9,2
Q	275—278	2	21	1,0	0,0017	0,0009	0,0777	11,1	0,5	9,0

Siehe Fig. 19.

Tabelle 30.

Versuch Nr. 62. Abschn. K—P.

Abschn. F—I siehe Tabelle 28.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3 durch CO bei 275°, dann möglichste Entkohlung mit H_2 bei der gleichen Temperatur.

Vorhanden: 2,0941 g Fe
0,2374 g C $\quad p = 11{,}3$

Neukohlung mit CO.

Strömungsgeschwindigkeit des CO 1,1 l/Stde.

Abschn.	Temp. °C	Zeit Σh	z	b	x	y	$\frac{100\,y}{2{,}0941}$
K	275—279	1	0,1790	0,6717	0,0024	0,1814	8,7

Siehe Fig. 11.

$p = 20{,}0 \qquad c_{J-K} = 0{,}0028 \qquad r = 8{,}7$

r = Kohlenstoff aus Neukohlung in Prozenten des vorhandenen Eisens.

Zweite Entkohlungsperiode mit Wasserstoff.

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	r—q	p
L	270—277	2	2	0,9	0,0386	0,0193	0,0386	1,8	6,9	18,2
M	272—284	4	6	1,0	0,0876	0,0219	0,1262	6,0	2,7	14,0
N	272—275	2	8	1,0	0,0360	0,0180	0,1622	7,7	1,0	12,3
O	271—277	2	10	0,9	0,0111	0,0056	0,1733	8,3	0,4	11,7
P	270—278	4	14	1,0	0,0051	0,0013	0,1784	8,5	0,2	11,5

Siehe Fig. 19.

Tabelle 31.

Versuch Nr. 61. Abschn. F—L. Entkohlung mit Wasserstoff

Abschn. A—E siehe Tabelle 14.

Vorbehandlung: Reduktion von Fe_2O_3 mit H_2 bei 370°, dann Kohlung mit CO bei 275°.

Vorhanden: 0,6926 g Fe
0,0882 g C

p = 12,7

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
F	271—276	4	4	0,9	0,0080	0,0020	0,0080	1,2	11,5
G	274—277	4	8	1,0	0,0176	0,0044	0,0256	3,7	9,0
H	272—277	4	12	0,9	0,0255	0,0064	0,0511	7,4	5,3
I	274—278	5	17	0,9	0,0117	0,0023	0,0628	9,1	3,6
K	272—278	4	21	0,8	0,0018	0,0005	0,0646	9,3	3,4
L	273—277	4	25	0,9	0,0012	0,0003	0,0658	9,5	3,2

Siehe Fig. 20.

Tabelle 32.

Versuch Nr. 65. Abschn. H—N. Entkohlung mit Wasserstoff

Abschn. A—G siehe Tabelle 18.

Vorbehandlung: Teilreduktion von Fe_2O_3 durch H_2 unterhalb 300°. Restreduktion und Kohlung mit CO bei 275°.

Vorhanden: 0,6979 g Fe
0,1062 g C

p = 15,2

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
H	274—275	$^1/_2$	$^1/_2$	0,8	0,0017	0,0034	0,0017	0,2	15,0
I	276—280	3	$3^1/_2$	1,0	0,0109	0,0036	0,0126	1,8	13,4
K	272—281	6	$9^1/_2$	0,9	0,0460	0,0077	0,0586	8,4	6,8
L	275—277	3	$12^1/_2$	0,9	0,0104	0,0035	0,0690	9,9	5,3
M	274—278	5	$17^1/_2$	1,0	0,0040	0,0008	0,0730	10,5	4,7
N	274—280	6	$23^1/_2$	1,0	0,0027	0,0005	0,0757	10,8	4,4

Siehe Fig. 20.

Tabelle 33.

Versuch Nr. 68. Abschn. F—I. Entkohlung mit Wasserstoff.
Abschn. A—E siehe Tabelle 16.

Vorbehandlung: Reduktion von Fe_2O_3 durch H_2 bei 260—315°, dann Kohlung mit CO bei 275°.

Vorhanden: 0,6997 g Fe
0,0740 g C $p = 10{,}6$

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
F	271—279	5	5	1,1	0,0060	0,0012	0,0060	0,9	9,7
G	272—278	9	14	0,9	0,0410	0,0046	0,0470	6,7	3,9
H	271—278	6	20	1,0	0,0126	0,0021	0,0596	8,5	2,1
I	270—280	4	24	1,0	0,0014	0,0004	0,0610	8,7	1,9

Siehe Fig. 20.

Tabelle 34.

Versuch Nr. 71. Abschn. H—L. Entkohlung mit Wasserstoff.
Abschn. A—G siehe Tabelle 17.

Vorbehandlung: Reduktion von Fe_2O_3 durch H_2 bei 257—293°, dann Kohlung mit CO bei 275°.

Vorhanden: 0,6982 g Fe
0,0755 g C $p = 10{,}8$

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
H	272—283	4	4	0,9	0,0055	0,0014	0,0055	0,8	10,0
I	248—279	9	13	0,9	0,0368	0,0041	0,0423	6,1	4,7
K	269—281	9	22	0,9	0,0151	0,0017	0,0574	8,2	2,6
L	273—280	13	35	0,9	0,0003	0,00002	0,0577	8,3	2,5

Siehe Fig. 20.

Tabelle 35.

Versuch Nr. 52. Abschn. P—R. Entkohlung mit Wasserstoff.
Abschn. A—O siehe Tabelle 21.

Vorbehandlung: Reduktion und Kohlung von Fe_2O_3, dem K_2CO_3 zugesetzt war, durch CO bei 275°.

Vorhanden: Fe 0,7124 g
K_2CO_3 0,0920 g
C (frei oder an Fe gebunden) 0,3531 g p = 49,6

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
P	276—277	2	2	1,0	0,0040	0,0020	0,0040	0,6	49,0
Q	271—280	4	6	1,1	0,0045	0,0011	0,0085	1,2	48,4
R	274—277	5	11	1,0	0,0032	0,0006	0,0117	1,6	48,0

Siehe Fig. 16.

Tabelle 36.

Versuch Nr. 49. Abschn. K—L. Entkohlung mit Wasserstoff
Abschn. A—I siehe Tabelle 22.

Vorbehandlung: Fe_2O_3, dem K_2CO_3 zugesetzt war, durch Wasserstoff bei 347—400° reduziert, dann bei 275° mit Kohlenoxyd gekohlt.

Vorhanden: Fe 0,6828 g
K_2CO_3 0,0881 g
C (frei oder an Fe gebunden) 0,0688 g p = 10,1

Abschn.	Temp. °C	Zeit h	Zeit Σh	H_2 l/Stde.	a	a/Stde.	Σa	q	p
K	269—281	18	18	0,9	0,0036	0,0002	0,0036	0,5	9,6
L	269—285	19	37	0,9	0,0004	0,00002	0,0040	0,6	9,5

Siehe Fig. 16.

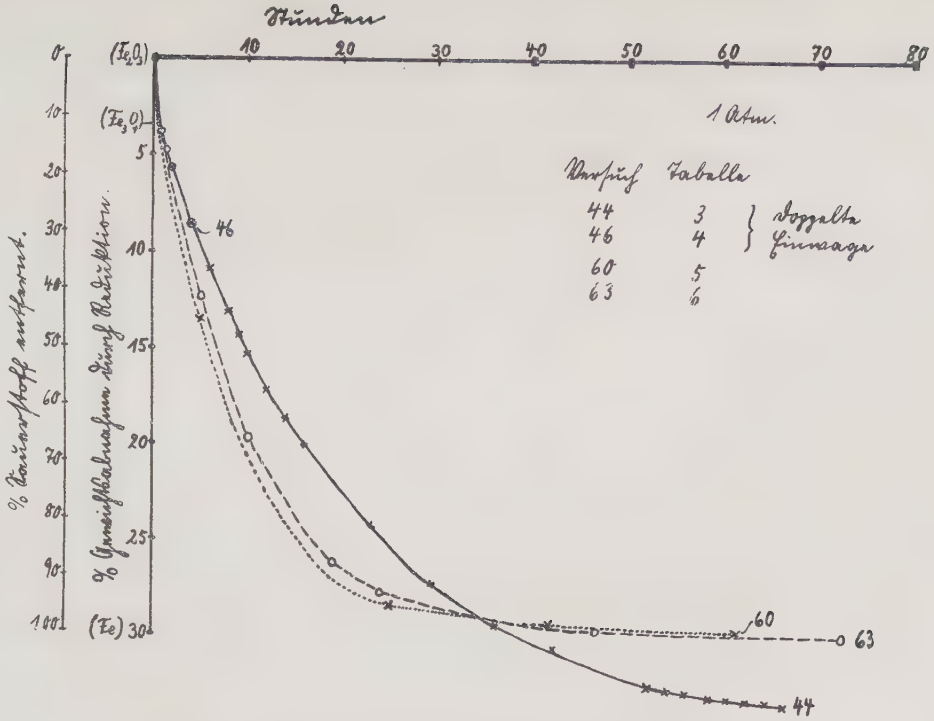

Fig. 4. Eisenoxyd aus Ferroopalat Reduktion durch Kohlenoxyd

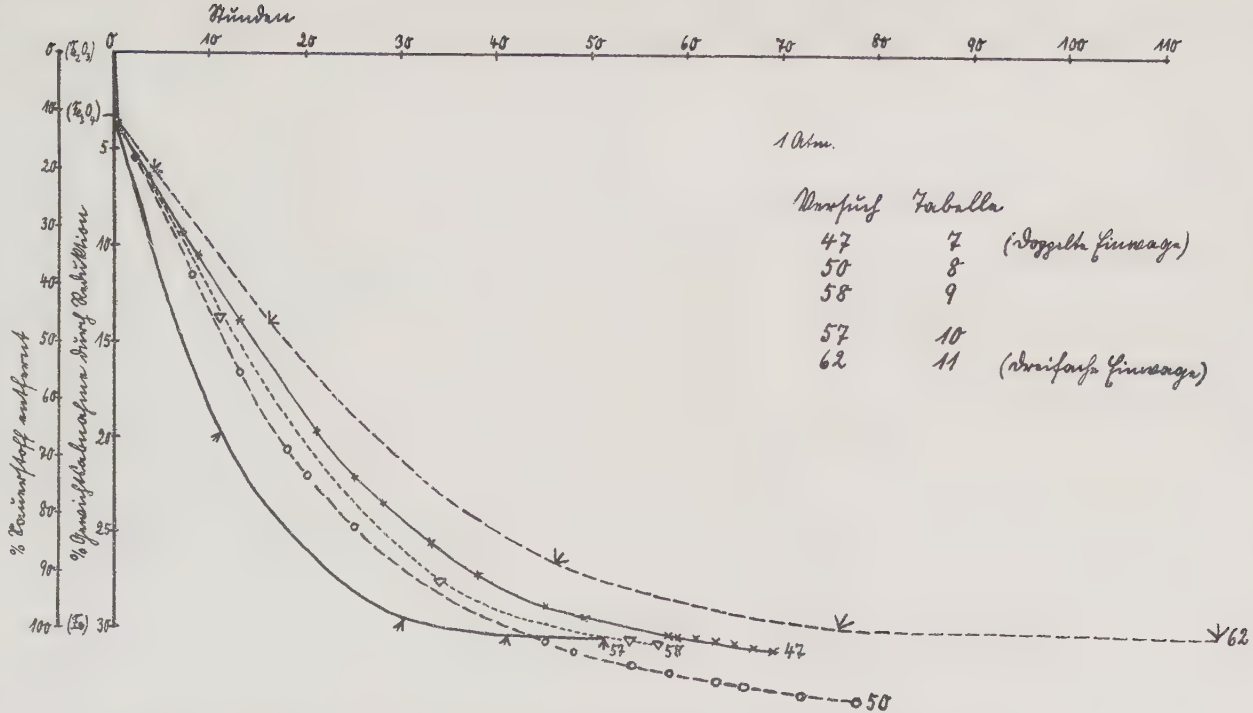

Fig. 5. Eisenoxyd aus Eisenhydroxyd. Reduktion durch Kohlenoxyd.

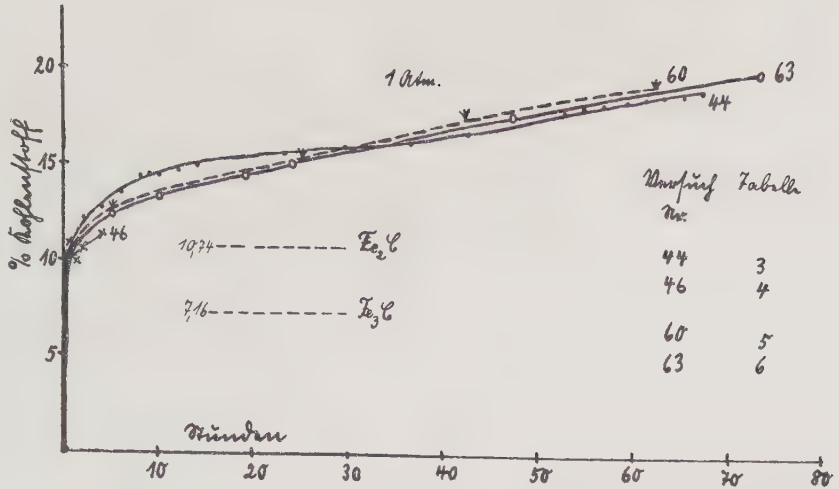

Fig. 6. Eisenoxyd aus Ferroopalat. Relative Kohlung Kohlenstoffgehalt bezogen auf das gewählt in radioaktiver Form vorliegende Eisen.

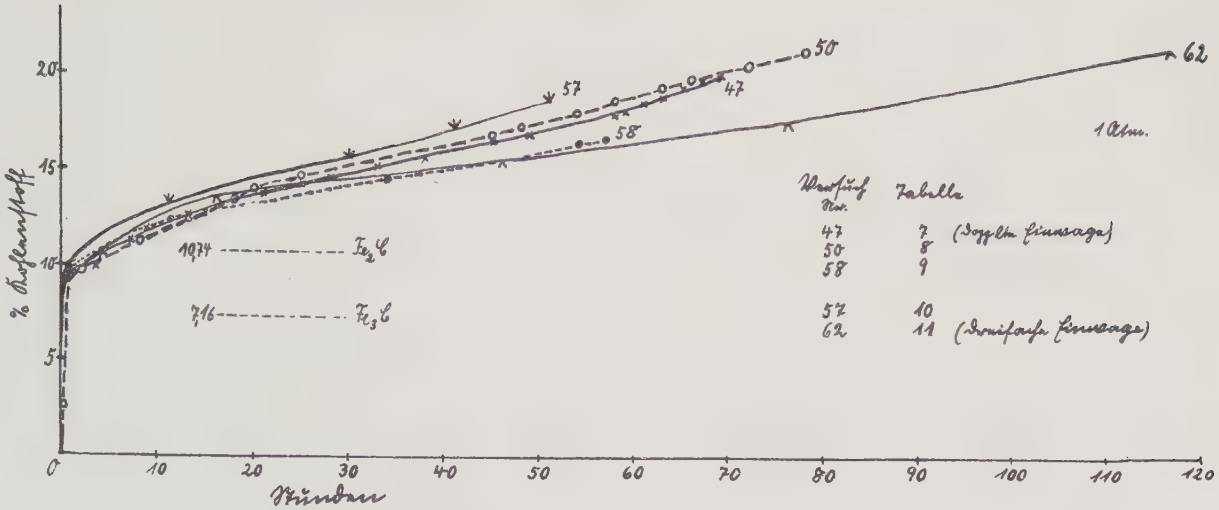

Fig 7. Eisenoxyd aus Eisenhydroxyd. Relative Oxydation.
Kohlenstoffgehalt bezogen auf das jeweils in verbrennbarer Form vorliegende Eisen.

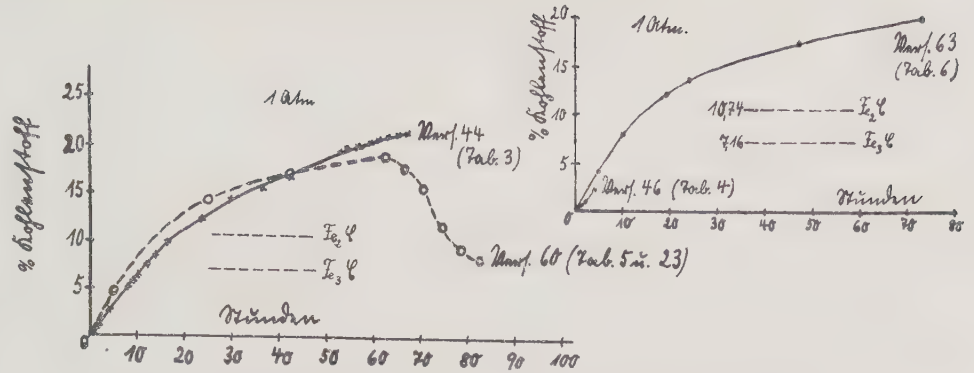

Fig 8. Eisenoxyd aus Ferrooxalat. Jeweils vorhandene Kohlenstoffmenge in Prozenten des gebrannten oder frei vorhandenen Eisens.

Fliegender Kurventeil: Kohlung bei gleichzeitiger Reduktion mit Kohlenoxyd bei 275°.

Fallender Kurventeil: Entkohlung mit Wasserstoff bei 275°.

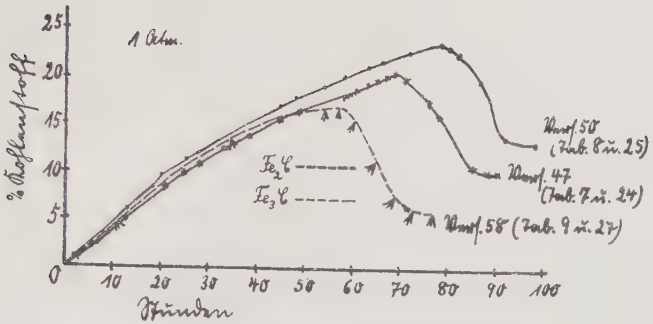

Fig. 9. Eisenoxyd und Eisenhydroxyd. Zeitlich vorhandene Kohlenstoffmengen in Prozenten des gebundenen oder frei vorhandenen Eisens.

Steigender Kurventeil: Kohlung bei gleichzeitiger Reduktion mit Kohlenoxyd bei 275°.

Fallender Kurventeil: Entkohlung mit Wasserstoff bei 275°.

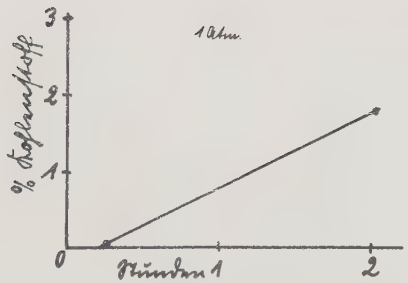

Fig. 10. Maßstäbliche Vergrößerung des Anfangs der Kohlungskurve von Versuch Nr. 50 (Tab. 8 u. Fig. 9).

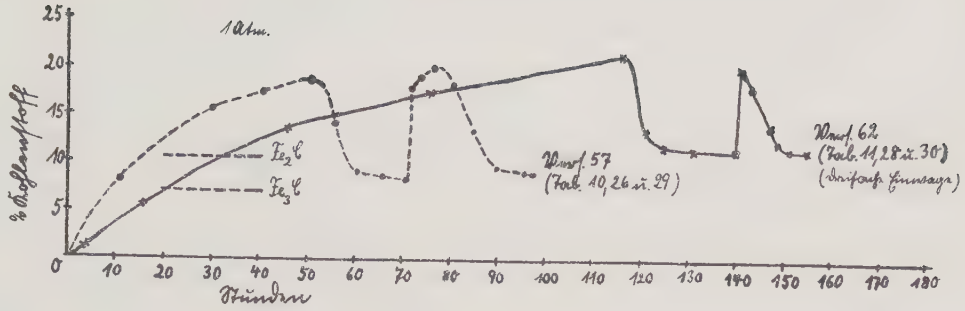

Fig. 11. Eisenoxyd aus Eisenhydroxyd. Jeweils vorhandene Kohlenstoffmenge in Prozenten bei gebundenem oder frei vorhandenem Eisen.

Erster steigender Kurventeil: Kohlung bei gleichzeitiger Reduktion mit Kohlenoxyd bei 275°.

Erster fallender Kurventeil: Entkohlung mit Wasserstoff bei 275°

Zweiter steigender Kurventeil: Nachkohlung mit Kohlenoxyd bei 275°.

Zweiter fallender Kurventeil: Zweite Entkohlungsperiode (275°).

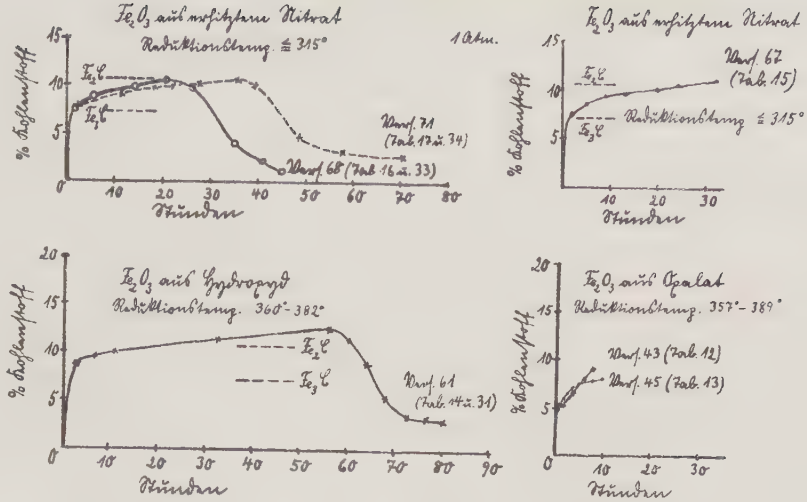

Fig. 12. Kohlenstoffgehalt des durch Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff erhaltenen Eisens in Prozenten des verbrannten Eisens.

Steigender Kurventeil: Kohlung mit Kohlenoxyd bei 275°.
Fallender Kurventeil: Entkohlung mit Wasserstoff bei 275°.

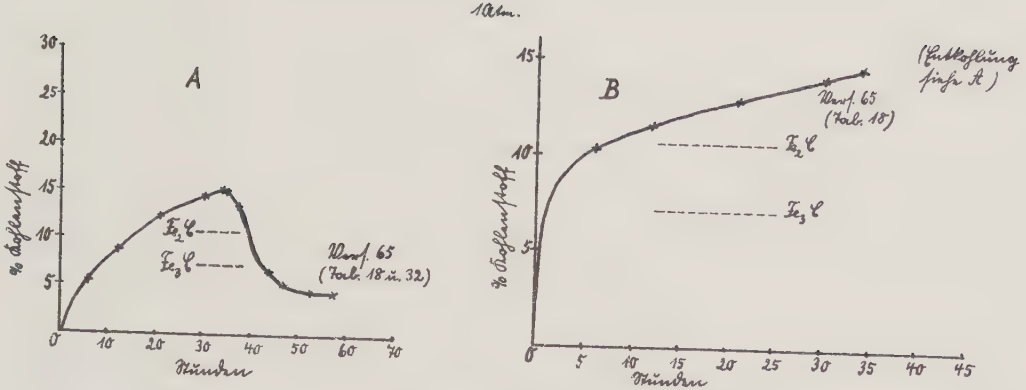

Fig. 13. Eisenoxyd aus reinstem Nitrat unterhalb 300° teilweise mit Wasserstoff reduziert. Restreduktion und Kohlung mit Kohlenoxyd bei 275°

A: Kohlung mit CO und Entkohlung mit H_2. Kohlenstoffgehalt in Prozenten des gesamten Eisens.

B: Relative Kohlung: Kohlenstoffgehalt in Prozenten des jeweils in reduzierter Form vorhandenen Eisens.

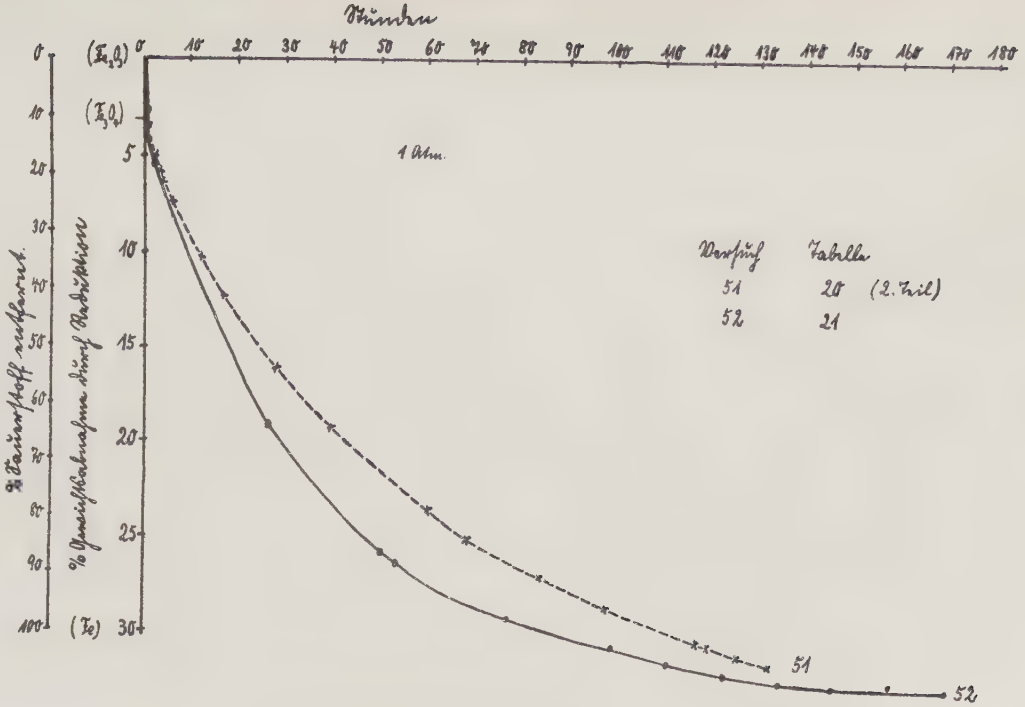

Fig. 14. Eisenoxyd mit Kaliumkarbonat. Reduktion durch Kohlenoxyd.

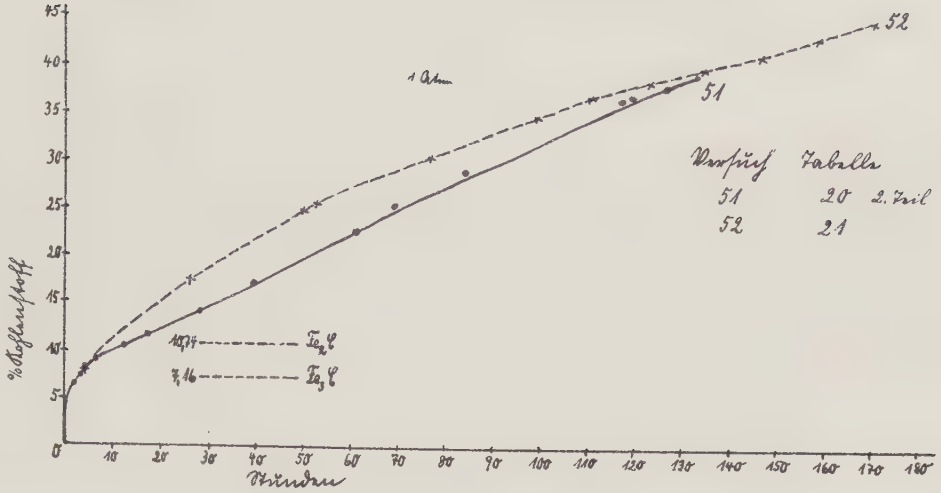

Fig. 15. Eisenoxyd mit Kaliumkarbonat. Relativer Kohlung. Kohlenstoffgehalt bezogen auf das jeweils in reduzierter Form vorliegende Eisen.

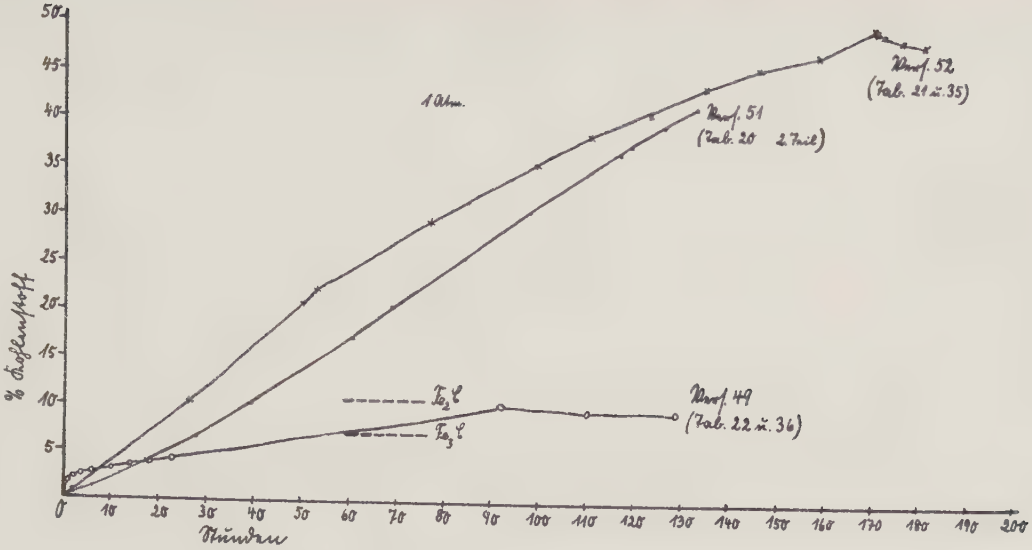

Fig. 16. Eisenoxyd mit Kalziumkarbonat.

Kohlenstoffmenge in Prozenten des gebundenen oder frei vorliegenden Eisens.

Steigender Druck: Kohlung mit Kohlenoxyd bei 275°.

Bei Vers. 51 u. 52 Reduktion und Kohlung gleichzeitig mit Kohlenoxyd.

Bei Vers. 49 Kohlung nach vorher bei 347°–400° mit Wasserstoff erfolgter Reduktion.

Fallender Druck: Entkohlung mit Wasserstoff bei 275°.

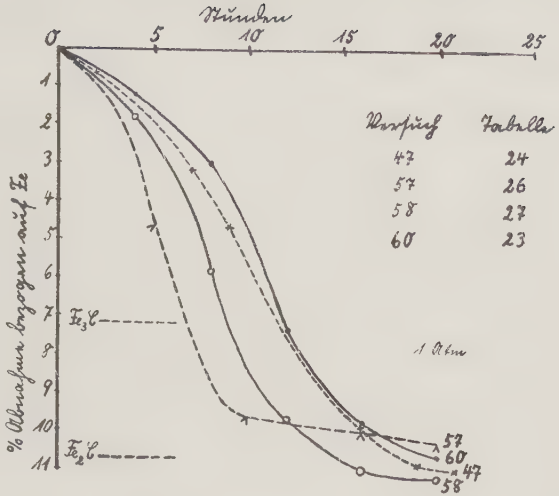

Fig. 17. Entkohlung.
Vorbehandlung: Reduktion und Koplung mit Koplenoxyd.

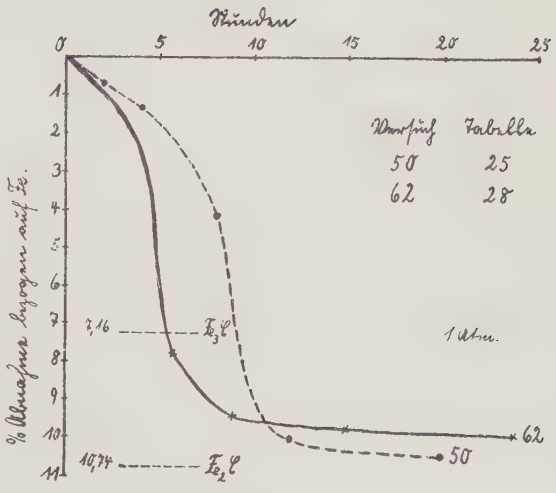

Fig 18. Entkohlung.
Vorbehandlung: Reduktion und Koplung mit Koplenoxyd.

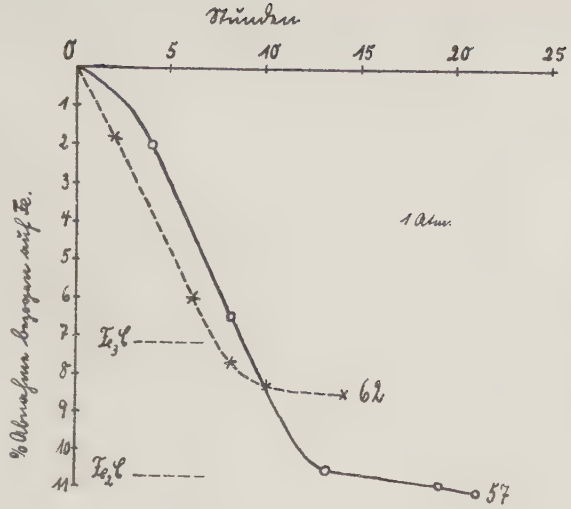

Fig. 19. Zweite Entkohlung.

Versuch	Bei 2. Kohlung waren % C abgelagert	Tabelle
57	11,6	29
62	8,7	30

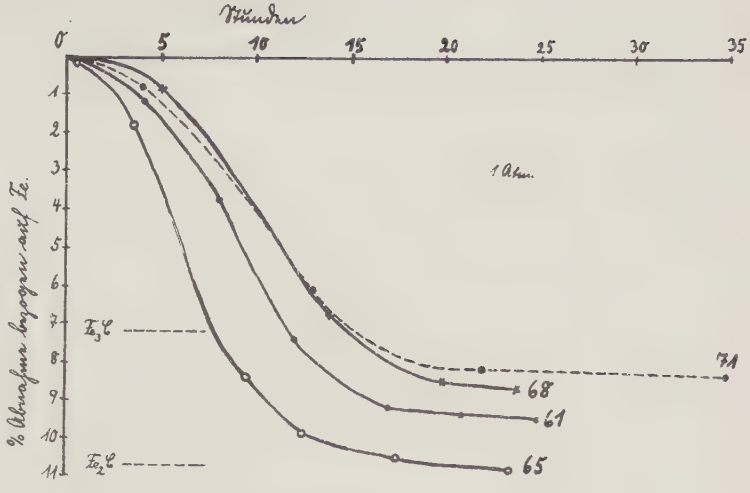

Fig 20. Entkohlung.

Versuch	Bei Kohlung waren % C abgelagert	Tabelle	
65	15,2	32	Vor Kohlung teilweise mit H_2 reduziert.
61	12,7	31	Vor Kohlung vollständig mit H_2 reduziert.
68	10,6	33	
71	10,8	34	

Ich möchte nicht versäumen, der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. in Dortmund-Eving meinen aufrichtigen Dank dafür auszudrücken, daß ich in ihrem Institut die Untersuchungen für die vorliegende Abhandlung ausführen durfte. In ganz besonderem Maße gilt dieser Dank Herrn Professor Dr. Wilh. Gluud, der mich zu dieser Arbeit angeleitet und mir dabei viele wertvolle Anregungen gegeben hat. Auch Herrn Geheimrat Schenck bin ich zu großem Dank dafür verpflichtet, daß er mich bereitwilligst mit seinem Rat unterstützt hat.

Lebenslauf.

Am 20. März 1903 wurde ich, Karl-Viktor Otto, als Sohn des Dr. phil. Fritz Otto und seiner Ehefrau Johanna geb. Schmidts in Deutsch-Wilmersdorf bei Berlin geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelisch. Zuerst besuchte ich das Lycée de Douai (Nordfrankreich) und erhielt deutschen Privatunterricht. Ostern 1912 wurde ich in die Sexta des Reform-Realgymnasiums in Witten a. d. Ruhr aufgenommen, das ich Ostern 1921 mit dem Reifezeugnis verließ. Nach einem Jahr praktischer Arbeit bei der Firma Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H. in Dahlhausen a. d. Ruhr wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Ich studierte an den Universitäten Marburg a. d. Lahn, Kiel und Münster i. Westf. Den ersten Teil des Verbandsexamens bestand ich am 31. Juli 1925 in Kiel und den zweiten Teil am 7. Dezember 1926 in Münster. Während der Jahre 1927 und 1928 habe ich im Institut der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. in Dortmund-Eving unter Anleitung durch Herrn Professor Dr. Gluud die Untersuchungen für meine Dissertation durchgeführt. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 10. Juli 1929 in Münster.